



TESIS

**SINTESIS KOMPLEKS POLIMER BERPORI $Mn(II)$
DENGAN LIGAN 2-METIL IMIDAZOL DAN LIGAN
2,4,5-TRIFENIL-1H-IMIDAZOL SEBAGAI MATERIAL
PENYIMPAN HIDROGEN**

FERY EKO PUJIONO
1412 2010 18

DOSEN PEMBIMBING
Dr. Fahimah Martak, M.Si.

PROGRAM MAGISTER KIMIA
BIDANG KEAHLIAN KIMIA NONHAYATI
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2015



THESIS

**SYNTHESIS POROUS COORDINATION POLYMER
Mn(II) WITH 2-METHYL IMIDAZOLE AND 2,4,5-
TRIPHENYL-1H-IMIDAZOLE LIGANDS HYDROGEN
STORAGE MATERIAL**

FERY EKO PUJIONO
1412 2010 18

SUPERVISOR
Dr. Fahimah Martak, M.Si.

PROGRAM MAGISTER KIMIA
BIDANG KEAHLIAN KIMIA NONHAYATI
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2015

**Tesis disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Magister Sains (M.Si)**

di

Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

Oleh:

**Fery Eko Pujiono
NRP. 1412 201 018**

**Tanggal Ujian : 17 Maret 2015
Periode Wisuda : September 2015**

Disetujui Oleh:


**1. Dr. Fahimah Martak, M.Si.
NIP. 19660703 199102 2 001**

(Pembimbing)


**2. Dr. Ir. Endah Mutiara, M.P., M.Si.
NIP. 19560102 198502 2 001**

(Penguji)


**3. Prof. Dr. rer. nat. Irminda Kris Murwani
NIP. 19641224 198903 2 002**

(Penguji)


**4. Prof. Dr. Taslim Ersam, MS.
NIP. 19520816 197903 1 004**

(Penguji)

Direktur Program Pascasarjana



**Prof. Dr. Ir. Adi Soeprijanto, MT.
NIP. 19640405 1999002 1 001**

SINTESIS KOMPLEKS POLIMER Mn(II) DENGAN LIGAN 2-METIL IMIDAZOL DAN LIGAN 2,4,5-TRIFENIL-1H-IMIDAZOL SEBAGAI MATERIAL PENYIMPAN HIDROGEN

Nama : Fery Eko Pujiono

NRP : 1412201018

Jurusan : Pasca Sarjana Kimia FMIPA

ABSTRAK

Kompleks polimer berhasil disintesis dari reaksi antara $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan ligan turunan imidazol masing-masing yaitu 2-metil imidazol dan 2,4,6-trifenil-1H-imidazol dengan metode solvotermal pada 140°C selama 24 jam. Rendemen yang dihasilkan oleh kompleks polimer Mn(II)-2-metilimidazol sebesar 58,26% dan kompleks polimer Mn(II)-2,4,5-trifenil imidazol 21,21%. Berdasarkan hasil analisis komposisi kompleks dengan *elemental analyzer* dan AAS diperoleh rumus molekulnya $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Mn-L-Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_4$ dan $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Mn-L}]\text{Cl}_3$. Kompleks polimer Mn(II)-2-metil imidazol memiliki bentuk morfologi kotak yang bertumpuk sedangkan kompleks polimer Mn(II)-2,4,6-trifenil imidazol butiran kecil bertumpuk yang tidak seragam. Luas permukaan kompleks polimer Mn(II)-2-metil imidazol sebesar $33,636 \text{ m}^2/\text{g}$ sedangkan Mn(II)-2,4,5-trifenil imidazol $3,782 \text{ m}^2/\text{g}$. Kapasitas adsorpsi hidrogen kompleks polimer Mn(II)-2-metil imidazol yaitu sebesar 0,6070 % berat sedangkan Mn(II)-2,4,5-trifenil imidazol yaitu sebesar 0,4313 % berat.

Kata Kunci : Kompleks PolimerMn, 2-metil imidazol, 2,4,5-trifenil-1H-imidazol
penyimpan hidrogen

SYNTHESIS POROUS COORDINATION POLYMER Mn(II) WITH 2-METHYL IMIDAZOLE AND 2,4,5-TRIPHENYL-1H-IMIDAZOLE LIGANDS HYDROGEN STORAGE MATERIAL

Name : Fery Eko Pujiono

NRP : 1412201018

Departement : Pasca Sarjana Kimia FMIPA

ABSTRACT

Porous coordination polymer successfully synthesized by reaction $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with 2-methyl imidazole and 2,4,5-triphenyl imidazole ligand used solvothermal method ($T=140^\circ\text{C}$; 24 hours). Crystal rendement of Mn(II)-2-methyl imidazole was 58,26% and Mn (II)-2,4,5-triphenyl-1H-imidazole 21,21%. Porous coordination polymers was analysed by *elemental analyzer* and AAS have molecular formula $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Mn-L-Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_4$ and $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Mn-L}]\text{Cl}_3$. Porous coordination polymer Mn(II)-2-methyl imidazole has surface area $33,636 \text{ m}^2/\text{g}$ and Mn(II)-2,4,6triphenyl-1H-imidazole $3,782 \text{ m}^2/\text{g}$. Adsorption capacity of Mn(II)-2-methylimidazole is 0,607 %wt and 2,4,5-triphenyl-1H-imidazole is 0,431 %wt.

Keyword :Porous Coordination Polymer, 2-methyl imidazole, 2,4,5-triphenyl-1H-imidazole, Hydrogen Storage

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadiran Allah SWT yang telah memberikan rahmat dan hidayah-Nya, sehingga kami dapat menyelesaikan penyusunan proposal penelitian yang berjudul “Sintesis Kompleks Polimer Berpori Mn(II) dengan Ligan 2-Metil Imidazol dan Ligan 2,4,6-Trifenil-1H-Imidazol Sebagai Material Penyimpan Hidrogen”. Tesis ini disusun untuk melengkapi salah satu syarat dalam menyelesaikan studi pada Program S-2 Jurusan Kimia FMIPA Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. Penyusunan proposal penelitian ini dapat selesai karena adanya kerja sama dari berbagai pihak. Oleh karena itu, penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Dr. Fahimah Martak , M.Si. selaku dosen pembimbing akademik dan dosen pembimbing tesis yang senantiasa memberikan bimbingan, masukan, saran, arahan dan selalu memberikan motivasi dalam penyelesaian proposal penelitian ini..
2. Prof. Dr. Mardi Santoso selaku Kaprodi Magister Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.
3. Hamzah Fansuri, M.Si., Ph.D, selaku ketua Jurusan Kimia FMIPA Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.
4. Seluruh dosen dan karyawan Jurusan Kimia, FMIPA-ITS.
5. DIKTI yang memberikan dana beasiswa unggulan selama perkuliahan.
6. Kedua orang tua, istri dan anak yang selalu memberikan doa dan dukungan.
7. Teman-teman Program Pascasarjana Kimia angkatan 2011 - 2012 dan semua pihak yang telah berpartisipasi dalam penyelesaian proposal tesis ini.

Penulis menyadari bahwa dalam penulisan Tesis ini masih jauh dari kata sempurna. Oleh karena itu segala macam kritik dan saran yang membangun sangat diharapkan demi perbaikan selanjutnya.

Surabaya, Januari 2015

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PERSETUJUAN	iii
ABSTRAK	v
ABSTRACT	vii
KATA PENGANTAR	ix
DAFTAR ISI	xi
DAFTAR TABEL	xiv
DAFTAR GAMBAR	xv
DAFTAR LAMPIRAN	xvii
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Batasan Masalah	4
1.4 Tujuan Penelitian	4
1.5 Manfaat Penelitian	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Material Penyimpan Hidrogen	5
2.2 Kompleks Polimer	7
2.3 Sintesis Kompleks Polimer	9
2.3.1 Logam Mangan (Mn)	12
2.3.2 Ligan Imidazol	14
2.3.3 Metode Sintesis Kompleks Polimer Secara Solvothermal	16
2.4 Aplikasi Kompleks Polimer Sebagai Penyimpan Hidrogen ..	18
2.5 Karakterisasi	20
2.5.1 Spektrofotometer UV-Vis	20
2.5.2 Spektrofotometer Serapa Atom	21
2.5.3 FTIR	22
2.5.4 SEM (<i>Scanning Electron Microscope</i>)	23

2.5.5	Adsorpsi-desorpsi Nitrogen.....	24
2.5.6	Pengukuran Adsorpsi Hidrogen	26
BAB III METODE PENELITIAN		
3.1	Alat dan Bahan	29
3.1.1	Alat	29
3.1.2	Bahan	29
3.2	Prosedur Kerja	29
3.3	Karakterisasi	33
3.3.1	Analisis Mikro Unsur C, H, dan N	33
3.3.2	FTIR (<i>Fourier Transform Infra Red</i>)	34
3.3.3	Spektrofotometer Serapan Atom	34
3.3.4	SEM (<i>Scanning Electron Microscope</i>).....	34
3.3.5	Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen	34
3.3.6	Pengukuran Adsorpsi Hidrogen	35
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN		
4.1	Sintesis dan Karakterisasi Kompleks polimer Mn dan Ligan 2-metil imidazol.....	37
4.1.1	Penentuan Panjang Gelombang Kompleks polimer Mn dan Ligan 2-metil imidazol.....	37
4.1.2	Penentuan Perbandingan Logam dan Ligan dengan Variasi Kontinu	38
4.1.3	Analisis Komposisi Kompleks polimer Mn dan Ligan 2-metil imidazol	40
4.1.4	Karakterisasi Kompleks Polimer dengan Spektroskopi Inframerah (FTIR).....	41
4.2	Sintesis dan Karakterisasi Kompleks polimer Mn dan Ligan 2,4,5-trifenil imidazol	43
4.2.1	Penentuan Panjang Gelombang Kompleks Polimer Mn dan Ligan 2,4,5-trifenilimidazol	43
4.2.2	Penentuan Perbandingan Logam dan Ligan	44
4.2.3	Analisis Komposisi Kompleks Polimer Mn dan Ligan 2,4,5-trifenilimidazol	45

4.2.4	Karakterisasi Kompleks polimer dengan Spektroskopi Inframerah (FTIR).....	46
4.3	Morfologi Kompleks Polimer	48
4.4	Isoterm Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen	49
4.4.1	Karakteristik Pori Padatan Kompleks polimer Hasil Sintesis	49
4.4.2	Distribusi Ukuran Pori Padatan Kompleks polimer Hasil Sintesis.....	51
4.5	Pengukuran Adsorpsi Hidrogen	53
BAB V PENUTUP		
5.1	Kesimpulan.....	57
5.2	Saran	57
DAFTAR PUSTAKA		

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Perbandingan Luas Permukaan dan Adsorpsi Hidrogen pada Material Penyimpan Hidrogen.....	6
Tabel 2.2	Perbandingan Karakteristik PCP pada Metode Solvothermal dan Difusi Amina.....	10
Tabel 2.3	Strategi Sintesis Kompleks Polimer.....	11
Tabel 3.1	Variasi Volume Ligan 2-metil imidazol dan Logam Mn.....	31
Tabel 3.2	Variasi Volume Ligan 2,4,5-trifenil imidazol dan Logam Mn.....	32
Tabel 4.1	Perbandingan Komposisi Unsur Secara Perhitungan.....	40
Tabel 4.2	Perbandingan Bilangan Gelombang Ligan 2-metil imidazol, Kompleks polimer [Mn-2-metil imidazol] dan referensi	42
Tabel 4.3	Perbandingan Komposisi Unsur Hasil Perhitungan.....	45
Tabel 4.4	Perbandingan Bilangan Gelombang Ligan 2,4,5-trifenil imidazol , Kompleks polimer [Mn-2,4,5-trifenil imidazol] dan referensi.....	48
Tabel 4.5	Perbandingan Karakteristik Pori Mn-2-metil imidazol dan Mn-2,4,6-trifenil imidazol	51
Tabel 4.6	Perbandingan Adsorpsi Hidrogen Mn-2-metil imidazol dan Mn-2,4,5-trifenil imidazol	54

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Material Penyimpan Hidrogen (a) Karbon (b) Zeolit A (c) kompleks polimer dari Logam Zn dan Ligan benzilimidazol (bIm).....	6
Gambar 2.2	Cavity pada (a) kompleks polimer dari Logam Zn dan Ligan 2-metil imidazol (mIm) (b) kompleks polimer dari Logam Zn dan Ligan benzilimidazol (bIm)	7
Gambar 2.3	Proses Pembentukan Pori pada kompleks polimer dengan Pelepasan Molekul Solven (-) dan Proses Adsorpsi Molekul (+).....	8
Gambar 2.4	Prinsip Sintesis kompleks polimer.....	9
Gambar 2.5	Kompleks Mangan dengan ligan 2-metil imidazol (L)	13
Gambar 2.6	Ligan (a) 2,4,5-trifenil imidazol (b) 2-metil imidazol	14
Gambar 2.7	Framework kompleks polimer yang Disintesis dari Logam Zn dan ligan 2-metil imidazol (mIm).....	15
Gambar 2.8	Adsorpsi hidrogen pada kompleks polimer yang disintesis dari logam Mn dan ligan BTT (Benzenetritetrazolat).....	19
Gambar 2.9	Sisi Adsorpsi Hidrogen pada Ligan Imidazol.....	20
Gambar 2.10	Grafik metode variasi kontinu	21
Gambar 2.11	SSA double-beam yang mengukur rasio P_0/P	22
Gambar 2.12	Spektra IR kompleks Mn (SCN) ₂ (ImCH) ₄	23
Gambar 2.13	Prinsip Kerja SEM	24
Gambar 2.14	Gambar SEM untuk Zn dengan ligan 2-metil imidazol dan Zn dengan Ligan Benzil imidazol	24
Gambar 2.15	Tipe Isoterm Adsorpsi.....	25
Gambar 2.16	Contoh adsorpsi-desorpsi nitrogen material PCP yang disintesis dari logam Zn dan ligan 2-metil imidazol.....	26
Gambar 2.17	Pengukuran adsorpsi hidrogen secara gravimetri	27
Gambar 4.1	Panjang Gelombang Maksimum : Ligan 2-metil imidazol, MnCl ₂ .6H ₂ O, Kompleks polimer Mn-2-metil imidazol.....	38

Gambar 4.2	Metode Variasi Kontinu Kompleks polimers [Mn-2-metil imidazol]	39
Gambar 4.3	Spektra FTIR a. Ligan 2-metil imidazol b. Kompleks polimer [Mn-2-metil imidazol].....	31
Gambar 4.4	Panjang Gelombang Maksimum : Ligan 2,4,5-trifenil imidazol, $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Kompleks polimer Mn-2,4,5-trifenil imidazol.....	43
Gambar 4.5	Metode Variasi Kontinu Kompleks polimer [Mn-2,4,5-trifenil imidazol]	44
Gambar 4.6	Panjang Gelombang Maksimum : Ligan 2,4,5-metil imidazol, $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Kompleks polimer Mn-2,4,5-metil imidazol.....	47
Gambar 4.7	Mikrograf : a) Mn-2-metil imidazol 10 μm b) Mn-2-metil imidazol 2 μm c) Mn-2,4,5-trifenil imidazol 10 μm d) Mn-2,4,5-trifenil imidazol.....	49
Gambar 4.8	Grafik Adsorpsi Desorpsi Nitrogen: a Mn-2-metil imidazol b. Mn-2,4,5-trifenill imidazol.....	50
Gambar 4.9	Distribusi Ukuran Pori: a Mn-2-metil imidazol b. Mn-2,4,5-trifenill imidazol.....	52
Gambar 4.10	Grafik Adsorpsi Hidrogen: a Mn-2-metil imidazol); b. Mn-2,4,5-trifenill imidazol	53



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A	Skema Kerja	65
Lampiran B	Penentuan Panjang Gelombang maksimum	67
Lampiran C	Variasi Kontinu.....	69
Lampiran D	Perhitungan.....	71
Lampiran E	Hasil Analisis Elemental Analyzer	73
Lampiran F	Perhitungan Kadar Unsur Pada Kompleks Secara Teoritis.....	74
Lampiran G	Perhitungan Kadar Logam dalam Kompleks.....	75
Lampiran H	Hasil Karakterisasi FT-IR	77
Lampiran I	Hasil Karakterisasi Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen.....	83
Lampiran J	Adsorpsi Hidrogen	85
Lampiran K	Foto Kristal Kompleks	87

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Hidrogen merupakan sumber energi yang ideal sebagai pengganti bahan bakar fosil karena dihasilkan dari sumber yang dapat diperbaharui serta tidak menimbulkan polutan. Disamping itu, gas hidrogen merupakan gas yang sangat reaktif dan mudah terbakar sehingga mengakibatkan masalah dalam penyimpanannya (Zhao dkk., 2008). Hal ini mendorong berbagai penelitian dikembangkan untuk memperoleh material penyimpan hidrogen dengan kapasitas yang besar. Berdasarkan target US *Departement of Energy* (DoE), material penyimpan hidrogen diharapkan memiliki kapasitas penyimpanan hidrogen tahun 2010 sebesar 6,0 % w/w dan tahun 2015 sebesar 9,0 % w/w. Beberapa material yang sedang dikembangkan untuk memenuhi target DoE antara lain logam hidrida, karbon, zeolit, serta kompleks polimer (Yang dkk., 2012).

Kompleks polimer merupakan material yang dibangun oleh ion logam sebagai pusat koordinasi dan dihubungkan dengan ligan, untuk membentuk struktur satu, dua, atau tiga dimensi. Kelebihan kompleks polimer antara lain strukturnya teratur, porositasnya tinggi, luas permukaannya besar, dan mudah didesain sehingga sesuai digunakan sebagai material penyimpan hidrogen (Bureekaew dkk., 2008). Menurut penelitian Dinca dkk. (2006), penyerapan molekul hidrogen pada kompleks polimer terletak pada ion logam dan ligan. Hal ini menyebabkan pemilihan logam dan ligan penting dilakukan untuk mendapatkan kompleks polimer yang sesuai sebagai penyimpan hidrogen.

Ligan yang sering digunakan pada sintesis kompleks polimer sebagai penyimpan hidrogen ialah ligan yang mengandung gugus karboksilat (Lee dkk., 2009; Saha dkk., 2009) dan imidazol (Phan dkk., 2009; Zhu dkk., 2011). Ligan imidazol memiliki keistimewaan, yaitu adanya atom nitrogen yang dapat berperan sebagai pengikat ion logam serta penarik molekul hidrogen. Menurut Kang dkk. (2009) atom nitrogen memiliki keelektronegatifan yang besar sehingga dapat meningkatkan energi adsorpsi hidrogen. Salah satu jenis ligan imidazol yang

sering digunakan pada sintesis kompleks polimer sebagai penyimpan hidrogen adalah metil imidazol (Phan dkk., 2009). Ligan 2-metil imidazol (mIm) digunakan pada pembentukan kompleks polimer (Park dkk., 2006). Ion logam yang digunakan pada pembentukan kompleks tersebut adalah ion $Zn(II)$. Struktur kompleks yang dihasilkan adalah struktur tiga dimensi dengan *framework* seperti zeolit. Luas permukaan kompleks tersebut adalah $1947 \text{ m}^2/\text{g}$ dan kapasitas penyimpan hidrogennya sebesar 12.9 mg/g . Disisi lain kompleks polimer dari ion logam $Zn(II)$ dan ligan mIm belum memenuhi target DoE, karena ion logam $Zn(II)$ membentuk struktur tetrahedral dengan imidazol sehingga *framework* yang terbentuk seperti bola dan *cavity* (tempat hidrogen tersimpan) kecil. Disamping itu, material kompleks polimer yang dihasilkan dari ion logam $Zn(II)$ sangat sensitif terhadap udara sehingga kemampuan adsorpsi hidrogennya menurun ketika material kompleks polimer berinteraksi dengan udara (Suh dkk., 2012).

Salah satu upaya yang dilakukan untuk mengatasi kelemahan kompleks polimer dari ion logam $Zn(II)$ dan ligan mIm sebagai penyimpan hidrogen yaitu, dengan mengganti ion logam yang digunakan. Hasil penelitian Sun dkk. (2007) menunjukkan bahwa secara komputasi, perbedaan logam yang digunakan pada kompleks polimer sangat berpengaruh terhadap energi ikat antara ion logam pusat dengan hidrogen. Adapun ion logam pusat yang memiliki energi ikat terbesar dan kestabilan tertinggi adalah ion logam $Mn(II)$. Hal ini diperkuat oleh hasil penelitian Ryden dkk. (2013) yang menyebutkan bahwa secara komputasi, energi ikat antara ion logam $Mn(II)$ dan molekul hidrogen mencapai 60 kJ mol^{-1} , sehingga ion logam $Mn(II)$ sangat sesuai digunakan pada sintesis kompleks polimer sebagai penyimpan hidrogen. Adapun penelitian kompleks polimer dengan ion logam $Mn(II)$ dan ligan 1-metil imidazol telah dilaporkan Malechi dkk. (2012) kompleks yang dihasilkan bersifat paramagnetik.

Disamping itu, berbagai penelitian untuk meningkatkan kapasitas penyimpan hidrogen pada kompleks polimer terus dikembangkan, salah satunya dengan memodifikasi ligan yang digunakan. Hasil penelitian Yaghi dkk. (2006) telah berhasil meningkatkan kapasitas penyimpan hidrogen melalui pergantian gugus metil dengan fenil pada imidazol. kompleks polimer yang disintesis dari

logam Zn dengan ligan mIm memiliki kapasitas penyimpanan hidrogen sebesar 1,29 %w/w namun ketika disintesis dengan ligan fenil imidazol, kapasitas penyimpanan hidrogennya meningkat sampai 1,35 %w/w. Hal ini diperkuat oleh Sculley dkk. (2011) yang menyebutkan bahwa adanya gugus trifenil pada ligan karboksilat dapat menambah sisi adsorpsi hidrogen sehingga kapasitas penyimpanan hidrogen meningkat.

Disisi lain, pemilihan metode sintesis kompleks polimer juga penting dilakukan untuk memperoleh karakteristik material yang optimum. Metode sintesis kompleks polimer yang dapat digunakan adalah reflux (MacNeill dkk., 2009), difusi amina (Li dkk., 2009), serta solvotermal (Feng dkk., 2011). Metode solvotermal memiliki beberapa keunggulan yaitu dapat diaplikasikan pada reaksi yang membutuhkan suhu tinggi serta waktu yang dibutuhkan relatif cepat (Huang dkk., 2009). Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan sintesis kompleks polimer dengan menggunakan metode solvotermal.

Berdasarkan uraian diatas, pada penelitian ini akan disintesis kompleks polimer dari logam Mn dan ligan turunan imidazol dengan metode solvotermal sebagai penyimpanan hidrogen. Ligan yang digunakan terdiri dari 2-metil imidazol (mIm) dan 2,3,4-trifenil imidazol. Hal ini bertujuan untuk membandingkan jenis ligan yang digunakan serta mengetahui peran tiga gugus fenil terhadap karakteristik dan adsorpsi hidrogen dari kedua kompleks yang dihasilkan.

1.2 Rumusan Masalah

Sintesis kompleks polimer Zn(II) dengan ligan 2-metil imidazol telah dilakukan (Suh dkk., 2012). Namun, kompleks polimer yang dihasilkan masih memiliki kelemahan yaitu memiliki kapasitas penyimpanan hidrogen kecil. Hal ini karena material kompleks polimer yang dihasilkan memiliki energi ikat terhadap hidrogen kecil yaitu $5,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Oleh karena itu, perlu dilakukan pergantian ion logam Zn(II) dengan ion logam Mn(II). Berdasarkan beberapa penelitian ion logam Mn(II) dengan ligan 4-imidazol benzoat dihasilkan energi ikat hidrogennya mencapai 60 kJ mol^{-1} sehingga berpotensi sehingga berpotensi memiliki daya adsorpsi hidrogen lebih besar daripada kompleks Zn(II) (Sun dkk., 2007; Rayden dkk., 2013). Oleh karena itu, pada penelitian ini telah disintesis kompleks polimer

sebagai penyimpan hidrogen dengan ligan turunan imidazol. Metode yang digunakan pada penelitian ini adalah solvothermal dengan modifikasi penelitian Nguyen, dkk. (2012) dan Phan (2009).

1.3 Batasan Masalah

Pada penelitian ini uji kinerja adsorpsi hidrogen dibatasi dengan metode gravimetri pada suhu 77 K karena menurut Zhao dkk., (2008) dalam keadaan tersebut interaksi antara gas hidrogen dan material kompleks polimer sangat kuat sehingga kapasitas penyimpanan hidrogennya mudah diamati. Ligan yang digunakan bervariasi, yaitu 2-metil imidazol (mIm) dan 2,4,5-trifenil imidazol. Hal ini didasarkan pada penelitian yang dilakukan Yaghi dkk. (2006) telah berhasil meningkatkan kapasitas penyimpan hidrogen melalui pergantian gugus metil dengan fenil pada imidazol. Selain itu, Sculley dkk. (2011) melaporkan bahwa adanya gugus trifenil pada ligan karboksilat dapat menambah sisi adsorpsi hidrogen sehingga kapasitas penyimpan hidrogen meningkat.

1.4 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan kompleks polimer Mn(II) dengan ligan 2-metil imidazol dan 2,4,5-trifenil imidazol sebagai material penyimpan hidrogen.

1.5 Manfaat Penelitian

Pada bidang material penyimpan energi, penelitian ini diharapkan menghasilkan kompleks polimer sebagai material penyimpan hidrogen. Penelitian ini juga diharapkan dapat memberikan informasi pengaruh gugus fenil terhadap kapasitas penyimpan hidrogen.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

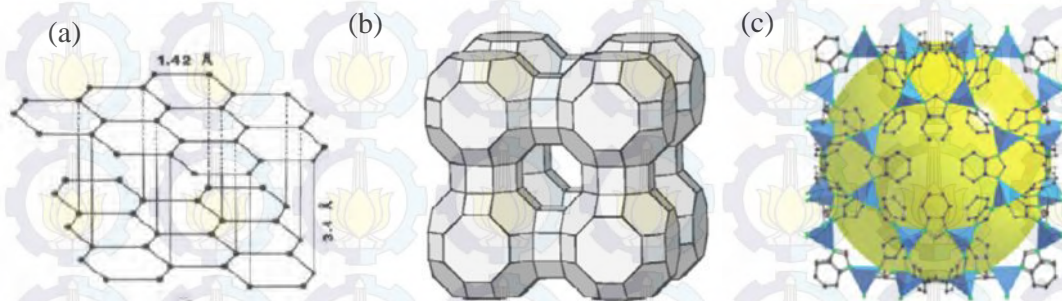
2.1 Material Penyimpan Hidrogen

Beberapa penyimpanan telah digunakan untuk mengatasi permasalahan penyimpanan hidrogen antara lain tanki bertekanan tinggi (300-700 barr) serta *liquifaction* (penyimpanan hidrogen dalam wujud cair). Kedua cara ini kurang efisien karena energinya hilang sekitar 20-40% karena adanya proses pendinginan (Krishna, 2012). Hal ini menyebabkan muncul material penyimpan hidrogen secara fisisorpsi maupun kemisorpsi. Material penyimpanan hidrogen secara kemisorpsi yang dikembangkan yaitu metal hidrida (MH), namun ikatan antara MH dan hidrogen terjadi secara kimia sehingga ikatannya kuat dan sulit terdesorpsi. Material penyimpan hidrogen secara fisisorpsi yang sedang dikembangkan yaitu material berpori. Material berpori memiliki kelebihan yaitu ringan, mudah terdesorpsi, murah dan kapasitas penyimpan hidrogennya mencapai 9 %wt (Zhao dkk., 2008; Sculley dkk., 2011; Krishna dkk., 2012).

Kapasitas penyimpan hidrogen secara fisisorpsi dipengaruhi oleh luas permukaan, volume pori, dan diameter pori (Zhao dkk., 2008). Luas permukaan dan volume pori merupakan faktor yang paling mempengaruhi besarnya penyimpanan hidrogen. Kapasitas penyimpanan hidrogen berbanding lurus dengan luas permukaan dan volume pori. Hal ini disebabkan adsorpsi hidrogen pada material berpori terjadi secara fisisorpsi dimana mekanisme yang terjadi adalah hidrogen mengisi pori dengan membentuk layer. Molekul hidrogen memiliki diameter kinetik yang kecil ($2,89 \text{ \AA}$) dan hanya berinteraksi dengan permukaan yang berpotensi tinggi sehingga karakter isotermnya banyak dihubungkan dengan volume mikropori ($< 2\text{nm}$). Jika ukuran diameter pori kecil interaksi material dengan hidrogen terjadi secara kuat dengan dinding pori karena afinitas terhadap hidrogen besar sehingga kapasitas penyimpanan hidrogennya besar (Zhao dkk., 2008; Sculley dkk., 2011).

Beberapa material berpori yang dikembangkan sebagai material penyimpan hidrogen secara fisisorpsi antara lain zeolit, karbon, dan kompleks polimer

(Gambar 2.1). Zeolit merupakan material yang luas permukaannya kecil sedangkan karbon merupakan material yang luas permukaannya besar namun distribusi ukuran porinya tidak merata. Sifat ini kurang sesuai jika diaplikasikan sebagai material penyimpan hidrogen. Kompleks polimer memiliki luas permukaan yang besar, mudah didesain, serta distribusi ukuran pori yang merata (Sculley dkk., 2011; Yang dkk., 2012).



Gambar 2.1 Material Penyimpan Hidrogen (a) Karbon (b) Zeolit A (c) Kompleks Polimer dari Logam Zn dan Ligan benzilimidazol (bIm) (Lim dkk., 2010)

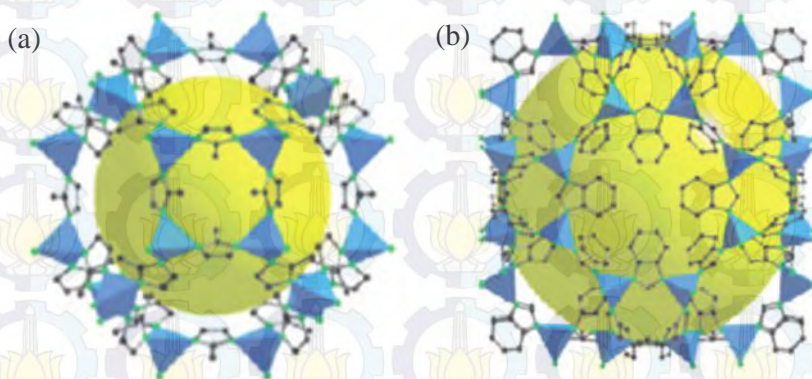
Tabel 2.1 Perbandingan Luas Permukaan dan Adsorpsi Hidrogen pada Material Penyimpan Hidrogen

Material	Luas Permukaan (m ² /g)	Adsorpsi Hidrogen (wt%)	Sumber
Karbon	2030	0.7	Lim, 2010
Zeolit	430	2.1	
Kompleks polimer	1079	4.7	Pan, 2011

Perbandingan karakterisasi material penyimpan hidrogen karbon, Zeolit ZSM-5, serta kompleks polimer dari ion logam Zn dan ligan benzilimidazol (bIm) ditunjukkan pada tabel 2.1. Berdasarkan tabel 2.1, kompleks polimer memiliki kapasitas penyimpan hidrogen yang paling besar bila dibandingkan dengan karbon maupun zeolit ZSM-5. Hal ini disebabkan, kompleks polimer memiliki logam pusat yang dapat menarik molekul hidrogen serta memiliki luas permukaan yang relaif besar. Oleh karena itu, pada penelitian ini dipilih kompleks polimer sebagai material penyimpan hidrogen.

2.2 Kompleks Polimer

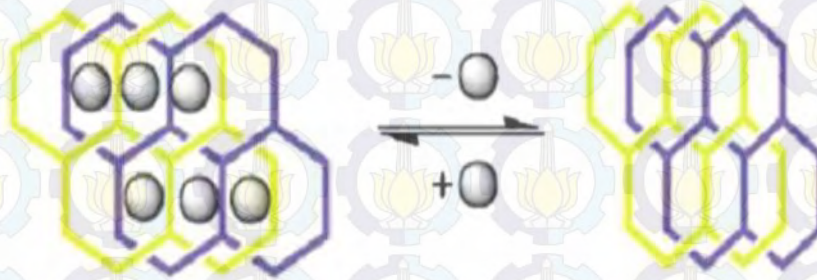
Kompleks polimer merupakan salah satu material berpori jenis baru yang dibangun oleh ion logam sebagai pusat koordinasi dan senyawa organik sebagai ligan. Ion logam akan dihubungkan oleh ligan organik melalui gugus koordinasi seperti imidazol, amina, piridin, karboksilat, sulfat dan fosfat untuk membentuk kerangka (*framework*) satu, dua, atau tiga, dimensi (Czaja dkk., 2009). *Framework* pada kompleks polimer ini, terbentuk dari interaksi antara ion logam atau *cluster* logam dengan ligan membentuk kurungan yang diisi oleh pelarut. Adapun porositas dari kompleks polimer terbentuk melalui eliminasi molekul pelarut yang mengisi kurungan tersebut dan membentuk suatu *cavity* seperti ditunjukkan pada Gambar 2.2. kompleks polimer memiliki *cavity* yang bervariasi mulai dari mikropori (lebih kecil dari 2 nm), mesopori (2-50 nm) sampai makropori (lebih besar dari 50 nm) (Kitagawa dkk., 2004).



Gambar 2.2 *Cavity* pada (a) Kompleks Polimer dari Logam Zn dan Ligan 2-metil imidazol (mIm) (b) Kompleks Polimer dari Logam Zn dan Ligan benzilimidazol (bIm) (Phan dkk., 2009)

Sumber komponen logam dapat berasal dari *metal salt* yang mudah larut seperti nitrat, asetat, sulfat, dan lain-lain. Adapun ligan organik yang digunakan biasanya karboksilat (Li dkk., 2009; Saha dkk., 2009) dan imidazol (Phan dkk., 2009; Nguyen dkk., 2012). *Metal salt* serta ligan organik ini selanjutnya akan dilarutkan dengan pelarut organik polar. Peran pelarut yang paling utama adalah sebagai media kristalisasi serta sebagai agen pengarah struktur (*Structure Directing Agent*). Pelarut atau molekul *guest* ini selanjutnya akan mengisi pori

kompleks polimer dan setelah itu akan dihapus melalui pertukaran pelarut dan pemanasan dibawah vakum untuk membentuk struktur kerangka (*framework*) yang stabil (Zhao dkk., 2008). Proses pembentukan pori ini ditunjukkan pada Gambar 2.3.

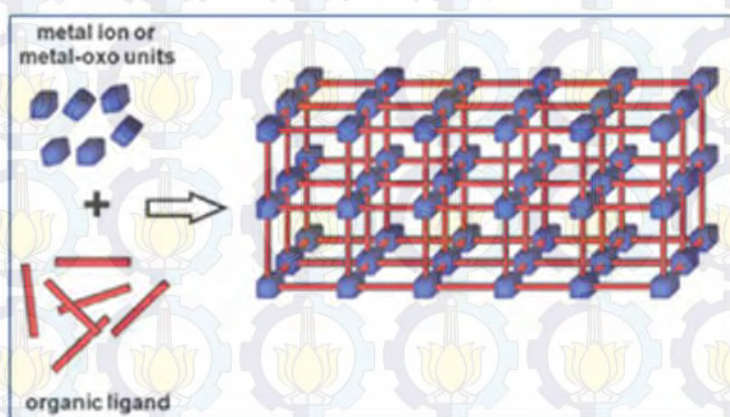


Gambar 2.3 Proses Pembentukan Pori pada Kompleks Polimer dengan Pelepasan Molekul Solven (-) dan Proses Adsorpsi Molekul (+) (Kitagawa, 2007)

Kompleks polimer memiliki beberapa kelebihan yaitu strukturnya teratur, porositasnya tinggi, luas permukaannya besar, dan mudah didesain (Bureekaew dkk., 2008) sehingga dapat diaplikasikan pada berbagai bidang seperti katalis, pemisahan dan penyimpanan gas (Sculley dkk., 2011). kompleks polimer memiliki keistimewaan dibandingkan dengan material berpori lainnya yaitu perubahan logam serta ligan yang digunakan dapat menghasilkan material dengan porositas, luas permukaan, dan ukuran pori yang berbeda (Cheng dkk., 2009). Hal ini menyebabkan dibutuhkan strategi pemilihan logam dan ligan untuk mendapatkan material kompleks polimer yang memiliki karakteristik sesuai dengan aplikasi yang diinginkan. Selain pemilihan logam dan ligan, metode dan kondisi sintesis kompleks polimer juga mempengaruhi karakteristik material kompleks polimer yang dihasilkan seperti luas permukaan, fasa yang terbentuk, serta yield yang dihasilkan (Kitagawa dkk., 2004). Sehingga pada penelitian ini akan dipilih logam serta ligan yang sesuai sebagai material penyimpan hidrogen serta ditentukan metode dan kondisi sintesis yang optimum.

2.3 Sintesis Kompleks Polimer

Secara prinsip, kompleks polimer dapat disintesis dengan mereaksikan *metal salt* dan ligan dalam suatu pelarut polar dengan kondisi tertentu (Gambar 2.4). Pada sintesis kompleks polimer, *metal salt* bertindak sebagai sumber ion logam atau *cluster* logam yang memiliki orbital kosong. Orbital ini akan diisi oleh pasangan elektron dari ligan untuk membentuk ikatan kovalen koordinasi. Selanjutnya ligan akan menjembatani ion logam atau *cluster* logam untuk membentuk rantai polimer. Material jenis ini dikenal sebagai polimer koordinasi atau kompleks polimer (Biradha, 2009).



Gambar 2.4 Prinsip Sintesis Kompleks Polimer (Gliemann dkk., 2012)

Metode sintesis kompleks polimer yang dapat digunakan antara lain reflux (Matos dkk., 2009), difusi amina (Li dkk., 2009), serta solvothermal (Feng dkk., 2011). Disisi lain, metode solvothermal merupakan metode yang sering digunakan pada sintesis kompleks polimer karena memiliki beberapa kelebihan yaitu dapat diaplikasikan pada reaksi yang membutuhkan suhu tinggi serta waktu yang dibutuhkan relatif cepat (Huang dkk., 2009). Penggunaan metode solvothermal dapat menghasilkan material kompleks polimer dengan luas permukaan yang besar, volume pori yang besar, kristalinitas tinggi serta *yield* yang besar. Perbandingan karakteristik material kompleks polimer yang disintesis dari logam Zn dan ligan 1,4-*benzene dicarboxylic acid* dengan metode difusi amina dan solvothermal ditunjukkan pada tabel 2.2.

Tabel 2.2 Perbandingan Karakteristik PCP pada Metode Solvothermal dan Difusi Amina

Metode Sintesis	Kristalinitas Relatif (%)	Luas Permukaan (m^2/g)	Volume pori (cm^3/g)	Diameter pori (nm)
Solvothermal	100	3153	1.14	0.51
Difusi Amina	52	606.3	0.19	0.52

Sumber: Li dkk., 2009

Karakteristik ligan (sudut ikatan, panjang ligan, besar ligan serta kiralitas) dan logam yang digunakan dapat berpengaruh terhadap *framework* yang dihasilkan (Kuppler dkk., 2009). Penelitian Gunay dkk., (2012) kompleks polimer dari ligan aminoisoptalat imidazol bipyridin $[(\mu_3\text{aip})(\text{im})(\text{bipy})_2]$ dan berbeda logam membentuk *framework* yang berbeda. Kompleks polimer dengan logam Nikel dan Cobalt (Co) dan Nikel (Ni) membentuk *framework* 1 dimensi sedangkan kompleks polimer dengan ligan Mangan (Mn) membentuk *framework* 3 dimensi.

Karakteristik logam dan ligan yang digunakan juga berpengaruh terhadap adsorpsi hidrogen. Seperti yang ditunjukkan oleh penelitian Gunay dkk., (2012) kompleks polimer dengan logam yang berbeda memiliki kapasitas adsorpsi hidrogen yang berbeda. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa adsorpsi hidrogen material kompleks polimer memiliki nilai yang berbeda-beda bila digunakan logam yang berbeda, yaitu nikel (1 %wt), mangan (4 %wt), dan kobalt (0,5 %wt). Hal ini menunjukkan bahwa logam sangat berpengaruh terhadap adsorpsi hidrogen kompleks polimer. Beberapa penelitian lain mengenai sintesis kompleks polimer sebagai penyimpan hidrogen ditunjukkan pada tabel 2.3

Tabel 2.3 Strategi Sintesis Kompleks Polimer

Logam pusat	Ligan	Kondisi	Hasil	Penelitian
(a) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (b) $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (c) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$[(\mu_3, \text{aip})(\text{im})(\text{bipy})_2]$	Solvothermal (menggunakan pelarut DMF) T : 90°C selama 72 jam	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorpsi hidrogen (77 K; 60 bar) : (a) 1 %wt (b) 4 %wt (c) 0,5 %wt 	Gunay dkk., (2012)
Mn (II)	HCO_2H	Solvothermal (menggunakan pelarut DEF) T : 110-120°C selama 72 jam	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorpsi hidrogen: 9 %wt (77 K; 1 atm) 	Dybtsev dkk., (2003)
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{BTT} \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	Solvothermal (menggunakan pelarut DMF) T : (a) 70°C (b) 150°C selama 24 jam	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorpsi hidrogen (77 K; 90 barr): (a) 3,9 %wt (b) 6,9 %wt 	Dinca dkk., (2006)
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2-Mim	Solvothermal (menggunakan pelarut DMF) T : 140°C selama 24 jam	<ul style="list-style-type: none"> • Luas permukaan : 1.025 m²/g • Volume pori : 0.54 cm³/g 	Zhang dkk., (2011)
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(a) 2-mIm (b) bIm	Solvothermal (menggunakan pelarut DMF) T : 120-140°C selama 24 jam	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorpsi hidrogen (77 K; 1 atm): (a) 1,35 %wt (b) 3,1 %wt 	Park dkk., (2006)

Tabel 2.3 menunjukkan bahwa penggunaan ligan yang berbeda juga dapat menghasilkan adsorpsi hidrogen yang berbeda pula. Hal ini sesuai dengan penelitian Park dkk., (2006) yang menunjukkan bahwa kompleks polimer yang disintesis dari logam Zn dengan ligan yang berbeda memiliki adsorpsi hidrogen yang berbeda. Hasil penelitian ini menunjukkan material kompleks polimer yang disintesis dari 2-metil imidazol (2-mIm) memiliki nilai adsorpsi hidrogen sebesar 1,35 %wt, sedangkan benzilimidazol 3,1 %wt. Hal ini menunjukkan bahwa pemilihan logam dan ligan sangat penting dilakukan untuk memperoleh material kompleks polimer dengan karakteristik yang sesuai dengan material penyimpan hidrogen.

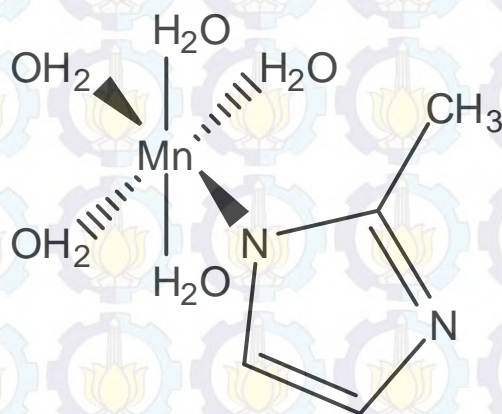
Bila dibandingkan beberapa penelitian pada Tabel 2.3, maka dapat disimpulkan bahwa logam ion Mn sangat potensial bila digunakan sebagai material penyimpan hidrogen (Gunay dkk., (2012); Dybtsev dkk., (2003); Dinca dkk., (2006)). Disamping itu, ligan berbasis imidazol juga berpotensi pada sintesis material kompleks polimer sebagai penyimpan hidrogen (Park dkk., (2006); Zhang dkk., (2011); Park dkk., (2006)). Disisi lain penelitian mengenai sintesis kompleks polimer sebagai material penyimpan hidrogen dengan menggunakan ion logam Mn dan ligan berbasis imidazol masih jarang dilaporkan. Selanjutnya akan dibahas potensi ion logam Mn dan ligan berbasis imidazol pada sintesis kompleks polimer sebagai penyimpan hidrogen.

2.3.1 Kompleks dengan Ion Logam Mangan (Mn (II))

Pada material kompleks polimer, ion logam atau *cluster* logam akan berperan sebagai pusat polimer dan berikatan dengan ligan untuk membentuk kerangka (*framework*). Pemilihan logam yang sesuai merupakan salah satu strategi untuk meningkatkan penyimpanan hidrogen. Hal ini disebabkan, setiap logam memiliki energi ikat tertentu untuk menarik hidrogen kedalam *framework* kompleks polimer (Sun dkk., 2007). Beberapa logam yang dapat digunakan pada sintesis kompleks polimer antara lain Seng (Zn), Kobalt (Co), Tembaga (Cu), Nikel (Ni) dan Mangan (Mn) (Dinca dkk., 2006).

Mn merupakan salah satu logam yang dapat digunakan pada sintesis kompleks polimer karena mangan memiliki lima elektron yang tidak berpasangan

sehingga dapat membentuk *channel* serta kerangka polimer koordinasi yang dihasilkan berpori dan besar (Ma dkk., 2012). Hal ini dikarenakan kompleks Mn membentuk struktur oktahedral seperti ditunjukkan pada gambar 2.5 (Lehnert, dkk., 1980). Adapun logam yang memiliki energi ikat terbesar dan kestabilan tertinggi adalah Mn. Hal ini diperkuat oleh hasil penelitian Ryden dkk. (2013) yang menyebutkan bahwa secara komputasi, energi ikat antara logam Mn dan molekul hidrogen mencapai 60 kJ mol^{-1} , sehingga logam Mn sangat cocok digunakan pada sintesis kompleks polimer sebagai penyimpanan hidrogen. Nilai energi ikat Mn dan molekul hidrogen ini jauh lebih besar bila dibandingkan dengan scandium (Sc), titanium (Ti), Vanadium (V), krom (Cr), tembaga (Cu) (Sun dkk., 2007). Disisi lain, penelitian kompleks polimer dengan logam Mn sebagai penyimpanan hidrogen jarang dilakukan, sehingga potensi Mn pada sintesis kompleks polimer sebagai penyimpanan hidrogen masih perlu dibuktikan secara eksperimen.



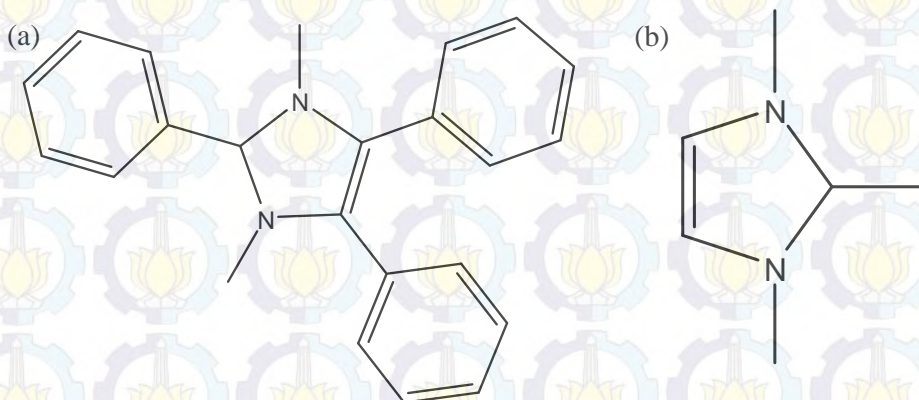
Gambar 2.5 Komplek Mangan dengan ligan 2-metil imidazol (L)

Berdasarkan hasil penelitian Dinca dkk., (2006), sintesis kompleks polimer dengan menggunakan logam Mn sebagai pusat koordinasi dan BTT (Benzenetritetrazolat) sebagai ligan akan menghasilkan *framework* yang kuat (Gambar 2.5), luas permukaan besar dan memiliki distribusi mikropori yang tinggi sehingga mampu menyimpan hidrogen sampai 6.9 %wt pada 77 K dan tekanan 90 bar. Hal ini disebabkan, logam Mn pada kondisi tersebut memiliki energi yang cukup tinggi untuk menarik hidrogen. Nilai adsorpsi hidrogen ini telah mencapai target DoE tahun 2010. Hal ini menunjukkan bahwa logam Mn

sangat potensial digunakan pada sintesis kompleks polimer. Sehingga pada penelitian ini dipilih logam Mn sebagai logam pusat pada sintesis kompleks polimer.

2.3.2 Kompleks dengan Ligan Imidazol

Pada material kompleks polimer ligan berperan sebagai pembentuk kerangka polimer yang akan berikatan dengan logam sebagai pusat polimer. Pemilihan ligan yang sesuai merupakan salah satu strategi untuk meningkatkan penyimpanan hidrogen. Hal ini disebabkan, ligan berperan sebagai dinding pori yang menjadi tempat hidrogen tersimpan. Ligan yang sering digunakan pada sintesis kompleks polimer sebagai penyimpan hidrogen antara lain ligan yang mengandung gugus karboksilat (Lee dkk., 2009; Saha dkk., 2009) dan imidazol (Phan dkk., 2009; Nguyen dkk., 2012).

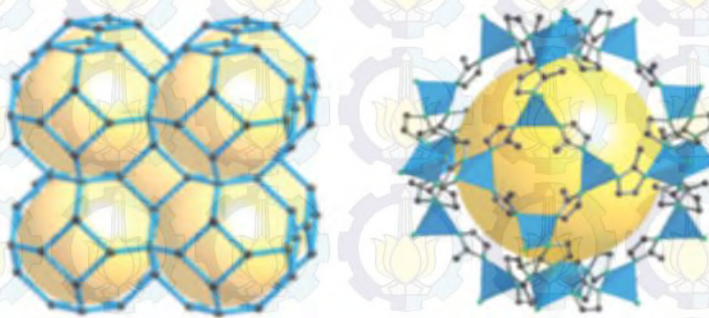


Gambar 2.6 Ligan (a) 2,4,5-trifenil imidazol (b) 2-metil imidazol

Ligan imidazol memiliki keistimewaan bila dibandingkan dengan ligan jenis lain, yaitu ligan imidazol memiliki atom nitrogen (N) yang dapat berperan sebagai pengikat ion logam serta penarik molekul hidrogen. Menurut Kang dkk. (2009), atom N memiliki keelektronegatifan yang besar sehingga dapat meningkatkan energi adsorpsi hidrogen. Secara teoritis, atom N yang terikat pada karbon, memiliki elektronegatifan lebih tinggi dari pada karbon. Hal ini menyebabkan atom N dapat mendorong elektron ke atom karbon sehingga, karbon menjadi defisien. Akibatnya, hidrogen mudah teradsorpsi diatas atom N yang dekat dengan karbon. Substitusi atom N pada karbon juga dapat meningkatkan energi adsorpsi

pada karbon, sehingga pusat adsorpsi tidak hanya terdapat pada sekitar atom N, tetapi menyeluruh ke semua sisi pada ligan dan dinding pori.

Salah satu jenis ligan imidazol yang sering digunakan pada sintesis kompleks polimer sebagai penyimpan hidrogen adalah metil imidazol (Phan dkk., 2009). Park dkk. (2006) telah mensintesis kompleks polimer dari logam seng (Zn) dan ligan 2-metil imidazol (mIm) menghasilkan *framework* tiga dimensi seperti zeolit yang stabil (Gambar 2.7) dengan luas permukaan mencapai $1947 \text{ m}^2/\text{g}$ dan kapasitas penyimpan hidrogen mencapai 12.9 mg/g . Adapun penelitian kompleks polimer dengan logam Mn dan ligan mIm telah dilaporkan Machura dkk. (2013) yaitu dengan menambahkan ligan tiosianat (NCS) dan tambahan logam raksa (Hg) namun hanya disebutkan sifat kemagnetannya yaitu bersifat anti feromagnetik. Sehingga pada penelitian ini akan disintesis kompleks polimer dengan ion pusat Mn dan ligan mIm sebagai penyimpan hidrogen.



Gambar 2.7 Framework Kompleks Polimer yang Disintesis dari Logam Zn dan ligan 2-metil imidazol (mIm) (Park dkk., 2006)

Berbagai penelitian untuk meningkatkan kapasitas penyimpan hidrogen pada kompleks polimer terus dikembangkan, salah satunya dengan memodifikasi ligan yang digunakan. Hasil penelitian Yaghi dkk. (2006) telah berhasil meningkatkan kapasitas penyimpan hidrogen melalui modifikasi ligan yang digunakan, yaitu dengan mengganti gugus metil dengan fenil pada imidazol. kompleks polimer yang disintesis dari logam Zn dengan ligan 2-metil imidazol (mIm) memiliki kapasitas penyimpan hidrogen sebesar 1.29 wt\% namun ketika disintesis dengan ligan fenil imidazol, kapasitas penyimpan hidrogennya meningkat sampai 1.35 wt\% . Hal ini diperkuat oleh Sculley dkk. (2011) yang

menyebutkan bahwa adanya gugus trifenil pada ligan karboksilat yaitu ligan 2,6,10-tricarboxylate dapat menambah sisi adsorpsi hidrogen sehingga kapasitas penyimpan hidrogen meningkat. Menurut Roshi dkk., (2003), penambahan gugus aromatik pada ligan dapat menambah ruang yang dapat ditempati oleh molekul hidrogen serta meningkatkan luas permukaan kompleks polimer. Sehingga pada penelitian ini akan disintesis material kompleks polimer dari logam Mn dan ligan 2-metil imidazol serta 2,4,5-trifenil imidazol. Masing-masing material kompleks polimer yang dihasilkan, akan dibandingkan karakteristik serta adsorpsi hidrogennya. Adapun metode yang akan digunakan pada penelitian ini adalah metode solvothermal.

2.3.3 Metode Sintesis kompleks polimer Secara Solvothermal

Metode sintesis kompleks polimer secara solvothermal merupakan reaksi pencampuran *metal salt* dan ligan dalam pelarut polar selain air dengan pemanasan dalam wadah tertutup pada *hot plate* atau oven dengan kondisi statis. Hal ini dapat mendorong komponen logam dan ligan untuk menghasilkan kerangka (*framework*) yang berulang dan teratur. Proses sintesis kompleks polimer ini hampir sama dengan polimerisasi organik yaitu polimer terbentuk dengan sangat cepat sehingga mencegah terjadinya rekristalisasi dan terbentuk *framework* yang kuat. Adapun kelebihan metode sintesis kompleks polimer secara solvothermal yaitu mudah, cepat, kemurnian tinggi, distribusi ukuran pori teratur dan ukuran partikel yang seragam (Somiya et al., 2000).

Pada metode solvothermal, karakteristik kompleks polimer yang dihasilkan dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain suhu, tekanan, komposisi pelarut dan stokiometri reaktannya. Hal ini menyebabkan berbagai strategi sintesis kompleks polimer pada metode solvothermal terus dikembangkan. Strategi sintesis kompleks polimer yang biasa dilakukan antara lain formulasi reaktan, pemilihan metode kristalisasi serta penentuan kondisi reaksi optimum (Xiao dkk., 2009). Kondisi reaksi seperti suhu, tekanan, dan waktu reaksi juga sangat penting dan berpengaruh terhadap kualitas serta *yield* produk kompleks polimer. Sehingga perlu diketahui kondisi optimum pada sintesis kompleks polimer secara solvothermal.

Suhu yang dilakukan pada sintesis kompleks polimer secara solvotermal biasanya diatas 100 °C. Hasil penelitian Biemmi dkk., (2009) menunjukkan bahwa kompleks polimer yang disintesis dari logam tembaga (Cu) dan ligan 1,3,5-*benzene tricarboxylic acid* memiliki fasa kemurnian tertinggi pada 348 K namun seiring bertambahnya suhu sintesis mulai terbentuk fasa baru Cu₂O pada suhu 453 K. Hal ini menunjukkan bahwa suhu sangat berpengaruh terhadap karakteristik kemurnian kompleks polimer yang dihasilkan. Peningkatan suhu dapat menyebabkan adanya fase transisi untuk menghasilkan produk yang komposisinya berbeda. Disisi lain, kompleks polimer yang disintesis dari ligan berbasis imidazol biasanya dilakukan pada suhu 140 °C (Nguyen dkk., (2012); Huang dkk., (2011);). Oleh karena itu, pada penelitian ini dipilih suhu 140 °C untuk sintesis kompleks polimer disintesis ion logam Mn dan ligan 2-metil imidazol serta 2,4,5-trifenil imidazol.

Selain itu, karakteristik material kompleks polimer yang dihasilkan dipengaruhi waktu sintesis. Hasil penelitian Choi dkk.,(2008) melaporkan bahwa fasa kemurnian kompleks polimer yang disintesis dari logam Zn dan ligan 1,4-*benzene dicarboxylic acid* akan meningkat seiring bertambahnya waktu sintesis. Hal ini diperkuat oleh hasil penelitian Venna dkk., (2010) yang melaporkan evolusi struktur kompleks polimer dari ion logam Zn (II) dan 2-metil imidazol seiring bertambahnya waktu. Hal ini menunjukkan bahwa kompleks polimer yang disintesis dari ligan yang berbasis imidazol sangat dipengaruhi oleh waktu reaksi. Oleh karena itu, pada penelitian ini akan disintesis kompleks polimer dari logam Mn dan ligan 2-metil imidazol serta 2,4,5-trifenil imidazol dengan metode solvotermal dengan berbagai waktu sintesis yaitu pada suhu 140 °C selama 24, 48, dan 72 jam. Material yang dihasilkan ini diharapkan dapat diaplikasikan sebagai material penyimpan hidrogen.

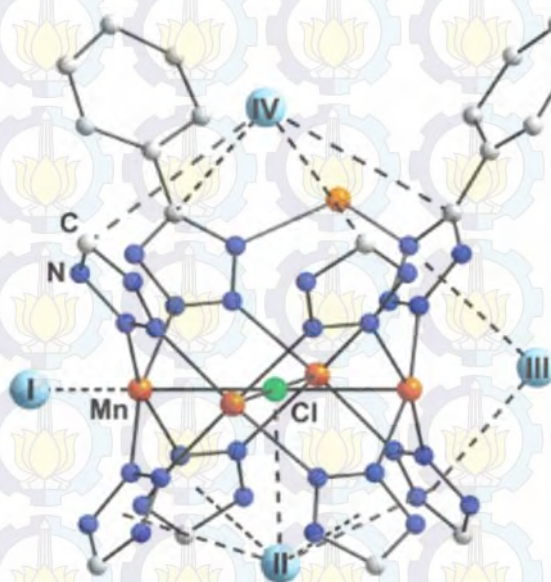
2.4 Aplikasi kompleks polimer sebagai Penyimpan Hidrogen

Salah satu aplikasi material kompleks polimer yang saat ini dikembangkan adalah sebagai material penyimpanan hidrogen. Hal ini disebabkan, material kompleks polimer memiliki beberapa kelebihan yaitu luas permukaannya besar, volume pori besar, distribusi ukuran porinya teratur, serta memiliki logam yang dapat menarik molekul hidrogen (Kitagawa dkk., 2005). Pada prinsipnya, penyimpanan hidrogen pada material kompleks polimer terjadi secara fisisorpsi. Hidrogen dapat berinteraksi secara lemah dengan material kompleks polimer melalui gaya elektrostatik sehingga energi ikat antara molekul hidrogen dan kompleks polimer lebih rendah dari pada ikatan kimia. Disamping itu, interaksi antara kompleks polimer dengan hidrogen memiliki energi entalpi adsorpsi yang rendah, sehingga menyebabkan adsorpsi dan desorpsi hidrogen berjalan dengan cepat (Dinca dkk., 2006).

Secara umum, penyimpanan hidrogen fisisorpsi dipengaruhi oleh luas permukaan, volume pori, dan diameter pori. Kapasitas penyimpanan hidrogen berbanding lurus dengan luas permukaan dan volume pori. Hal ini disebabkan adsorpsi hidrogen pada material berpori terjadi secara fisisorpsi dimana mekanisme yang terjadi adalah pengisian hidrogen kedalam pori diikuti pembentukan layer-layer. Molekul hidrogen memiliki diameter kinetik yang kecil ($2,89 \text{ \AA}$) dan hanya berinteraksi dengan permukaan yang berpotensi tinggi, sehingga karakter isotermalnya banyak dihubungkan dengan volume mikroporinya ($< 2 \text{ nm}$). Disisi lain, kapasitas penyimpanan hidrogen berbanding terbalik dengan diameter pori. Bila diameter pori kecil maka interaksi antara material berpori dengan hidrogen terjadi secara kuat pada dinding pori, sehingga kapasitas penyimpan hidrogen besar (Zhao dkk., 2008).

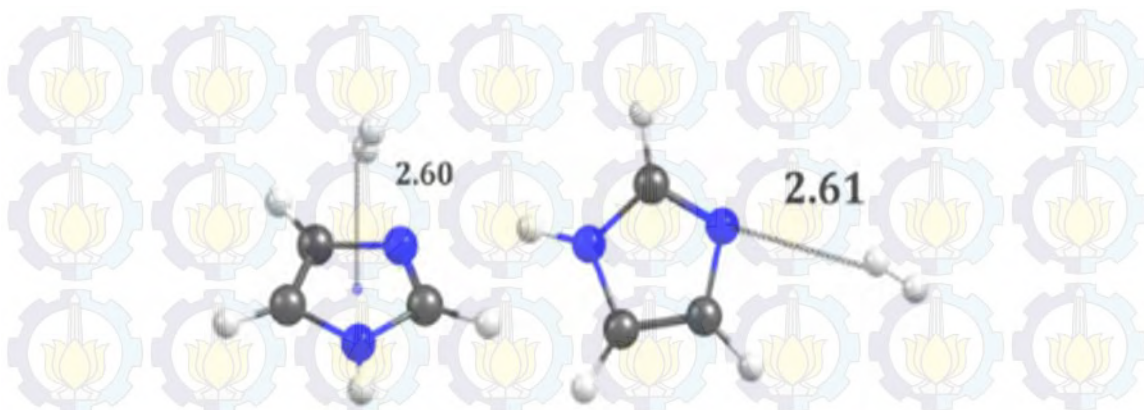
Pada material kompleks polimer, adsorpsi molekul hidrogen terjadi pada permukaan kompleks polimer melalui gaya van der Waals yang lemah. Hal ini menyebabkan, luas permukaan, volume pori, dan diameter pori merupakan faktor yang sangat mempengaruhi kapasitas penyimpan hidrogen pada kompleks polimer. Adsorpsi hidrogen pada material kompleks polimer juga bergantung pada topologi *framework* serta sifat permukaan *cavity* yang ditentukan oleh ligan dan logam (Xiao dkk., 2009). Menurut Dinca dkk. (2006) adsorpsi hidrogen terjadi

disekitar logam, ligan, serta menempati dinding pori. Hal ini ditunjukkan pada Gambar 2.8



Gambar 2.8 Adsorpsi hidrogen pada kompleks polimer yang disintesis dari logam Mn dan ligan BTT (Benzenetritetrazolat) : biru muda (hidrogen), biru tua (nitrogen), jingga (Mn), dan putih (karbon) (Dinca dkk., 2006)

Gambar tersebut menunjukkan bahwa sisi adsorpsi hidrogen (biru muda) pada kompleks polimer yang disintesis dari logam Mn dan ligan BTT (Benzenetritetrazolat) terdapat pada empat sisi. Sisi pertama adsorpsi hidrogen terjadi disekitar logam Mn (jingga), sisi kedua terletak pada tengah cincin aromatik ligan, sisi ketiga terletak disekitar atom N (biru tua) pada ligan. Sedangkan sisi keempat terletak disekitar atom karbon (putih) pada ligan. Hal ini menunjukkan bahwa logam dan ligan sangat berperan terhadap sisi adsorpsi hidrogen pada kompleks polimer. Adanya cincin aromatik dan atom N (nitrogen) dapat menambah sisi adsorpsi hidrogen pada kompleks polimer. Hal ini diperkuat oleh penelitian Kang dkk. (2009) yang menjelaskan bahwa atom N memiliki keelektronegatifan yang besar sehingga dapat meningkatkan energi adsorpsi hidrogen. Kumar dkk., (2011) juga menjelaskan bahwa sisi adsorpsi hidrogen pada ligan imidazol terletak pada tengah cincin aromatik serta sekitar atom nitrogen seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.9.



Gambar 2.9 Sisi Adsorpsi Hidrogen pada Ligan Imidazol (Kumar dkk., 2011)

2.5 Karakterisasi

Beberapa karakterisasi yang dilakukan pada penelitian ini adalah XRD (*X-ray Diffraction*), Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen, dan SEM (*Scanning Electron Microscopy*). Berikut ini akan diuraikan masing-masing karakterisasi yang dilakukan, yaitu:

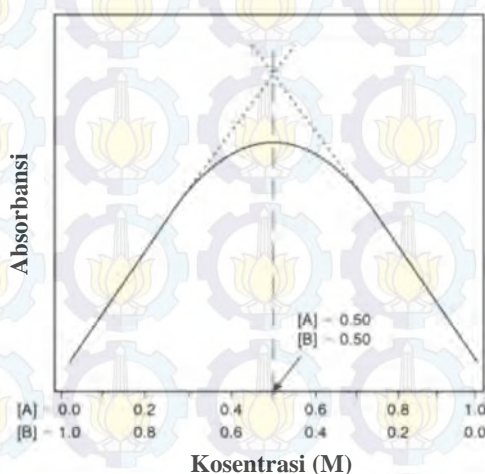
2.5.1 Spektrofotometer UV-Vis

Prinsip dasar spektroskopi UV-Vis adalah terjadinya transisi elektronik akibat penyerapan sinar UV-Vis yang menyebabkan terjadinya eksitasi elektron dari orbital yang kosong (Pavia, 2001). Absorpsi cahaya UV-Vis mengakibatkan transisi elektronik, yaitu promosi elektron-elektron dari orbital keadaan dasar yang berenergi rendah ke orbital dasar yang berenergi tinggi. Panjang gelombang UV-Vis bergantung pada mudahnya promosi elektron. Molekul-molekul yang memerlukan lebih banyak energi untuk promosi elektron menyerap pada panjang gelombang yang lebih pendek. Sebaliknya, molekul yang memerlukan energi lebih sedikit menyerap pada panjang gelombang yang lebih panjang.

Senyawa yang menyerap cahaya pada daerah tampak (yaitu senyawa yang berwarna) mempunyai elektron yang lebih mudah dipromosikan daripada senyawa yang menyerap pada panjang gelombang UV yang lebih pendek. Terdapat dua jenis pergeseran pada spektra UV-Vis, yaitu pergeseran ke panjang gelombang yang lebih besar disebut pergeseran merah (*red shift*), yaitu menuju ke tingkat energi yang lebih tinggi dan pergeseran ke panjang gelombang yang lebih kecil disebut pergeseran biru (*blue shift*), yakni menuju ke tingkat energi yang lebih rendah (Hendayana, 1994).

Spektroskopi UV-Vis banyak digunakan untuk menentukan panjang gelombang maksimum dari senyawa kompleks hasil sintesis yang dibandingkan dengan panjang gelombang ligan serta sumber logam. Apabila diperoleh panjang gelombang dan absorbansi maksimum yang berbeda-beda antara sumber logam, ligan serta senyawa kompleks maka dapat disimpulkan jika senyawa kompleks telah terbentuk (Alwathoni, 2011).

Sebagian besar senyawa kompleks adalah senyawa yang berwarna sehingga sifat fisik yang dipilih sebagai parameter adalah absorbansi warna senyawa kompleks tersebut. Selanjutnya dibuat grafik dengan sumbu x merupakan data konsentrasi A dan B sedangkan sumbu y merupakan data absorbansi senyawa kompleks. Perpotongan garis tersebut digunakan untuk menghitung nilai m . Grafik metode variasi kontinu ini dikenal pula dengan nama Job's plot (House, 2008) seperti yang ditunjukkan gambar 2.10.

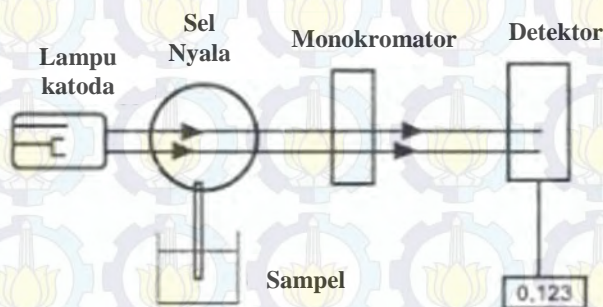


Gambar 2.10 Grafik metode variasi kontinu (House, 2008)

2.5.2 Spektrofotometer Serapan Atom

Prinsip yang digunakan pada spektrofotometri ini yaitu larutan cuplikan disalurkan dan kemudian dibakar dengan api sehingga cuplikan berubah menjadi gas atom-atomnya. Api tersebut akan mengandung atom-atom dari cuplikan. Beberapa atom akan tereksitasi dan beberapa lainnya tetap berada pada ground state. Atom-atom pada keadaan ground state ini dapat menyerap radiasi dengan panjang gelombang tertentu yang dihasilkan oleh sumber sinar. Panjang

gelombang yang diberikan sama dengan panjang gelombang yang diserap atom dalam api. Alat ini menggunakan prinsip absorpsi yang mengikuti hukum Beer. Komponen utama yang terdapat pada alat ini yaitu sumber sinar, sumber api, sebuah monokromator dan sebuah detektor. Sumber api terletak diantara sumber sinar dan monokromator. Skema alat ini sesuai dengan Gambar 2.11.



Gambar 2.11 Spektroskopi Serapan Atom (Watson, 2005).

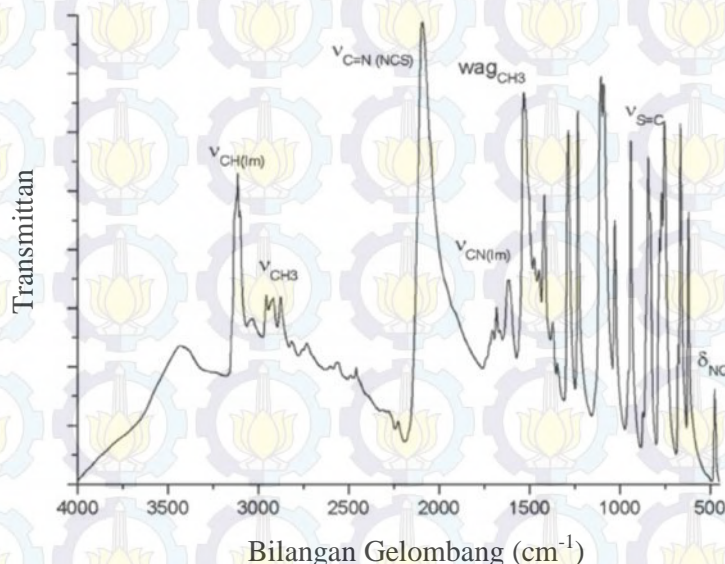
Sinar dari sumber sinar diarahkan ke sumber nyala api oleh chopper. Atom-atom dari senyawa cuplikan yang telah teratomisasi oleh api akan menyerap sinar tersebut dan kemudian akan diukur oleh detektor secara berurutan dan rasio logaritmanya akan ditampilkan (Christian, 2004).

2.5.3 FT-IR (Fourier Transform Infrared)

Karakterisasi polimer koordinasi menggunakan FT-IR bertujuan untuk mengidentifikasi senyawa serta memberikan informasi gugus fungsi untuk memperkirakan struktur material yang diuji. FT-IR (*Fourier Transform Infra Red*) merupakan jenis spektroskopi yang dapat mendeteksi gerakan vibrasi suatu molekul. FT-IR ini biasanya digunakan untuk mendukung data XRD dan memperkuat bahwa material yang disintesis merupakan material yang diinginkan.

Spektra Infra merah yang dihasilkan dari penelitian Malecki dkk., (2012) menunjukkan *stretching* ikatan C-H pada aromatik imidazol muncul puncak pada panjang gelombang 3113 cm^{-1} . Gugus metil pada ligan ImCH ditunjukkan dengan munculnya puncak pada panjang gelombang 2917 cm^{-1} . Sedangkan, Puncak $\nu_{\text{C-N}}$ dan $\nu_{\text{C-C}}$ dari cincin imidazol muncul pada 1618 cm^{-1} . Puncak ν_{CN} , ν_{CS} , dan ν_{NCS}

dari ligan isotiosianata muncul pada 2093cm^{-1} , 842 cm^{-1} , 474 cm^{-1} . Puncak serapan Mn-N seperti yang terlihat pada gambar 2.11.

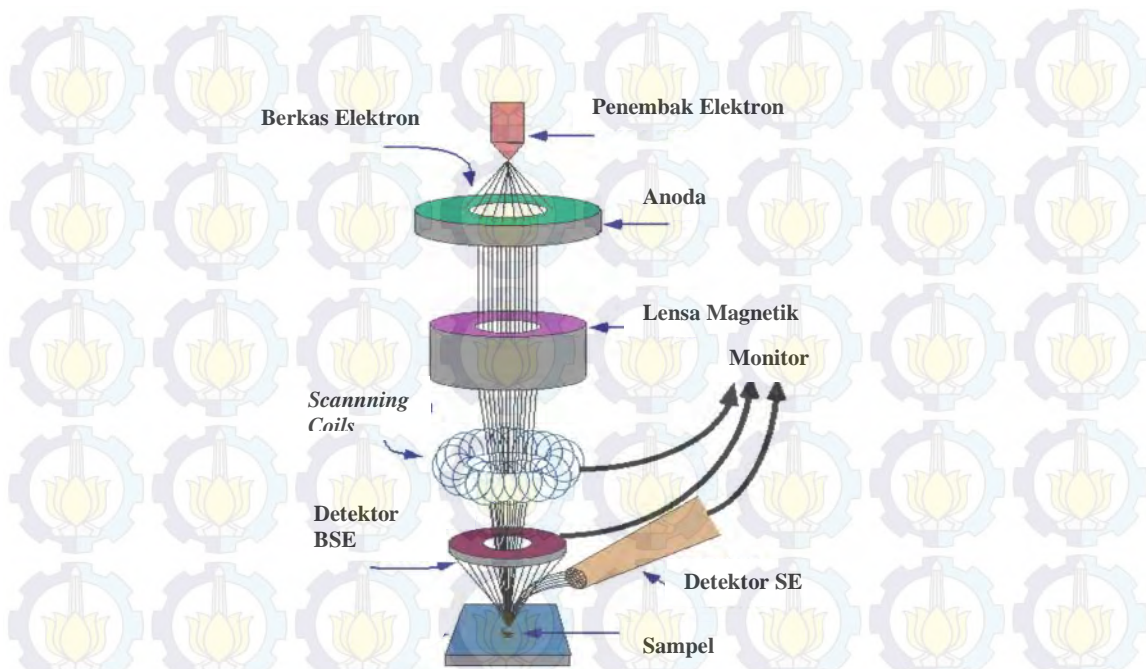


Gambar 2.12 Spektre IR kompleks $\text{Mn}(\text{SCN})_2(\text{ImCH})_4$

(Malecki dkk., 2012)

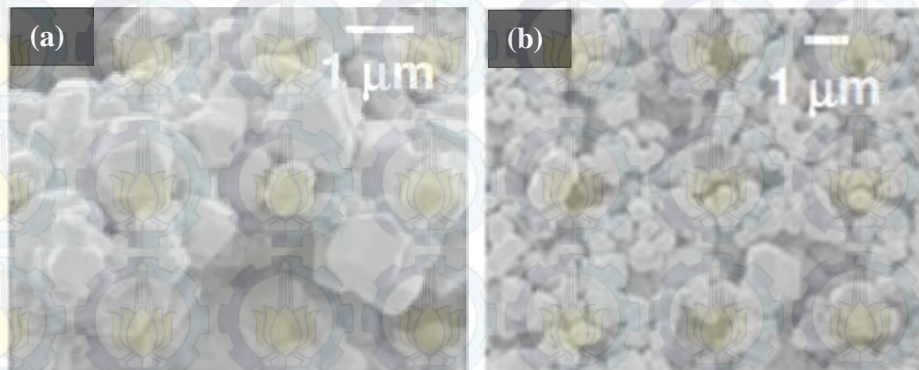
2.5.4 SEM (*Scanning Electron Microscopy*)

SEM (*Scanning Electron Microscope*) merupakan salah satu jenis mikroskop yang berfungsi untuk melihat bentuk, kenampakan objek serta morfologi benda-benda yang kecil. Prinsip kerja SEM yaitu *electron gun* menghasilkan berkas elektron kemudian difokuskan oleh *magnetic lens* dengan dibantu anoda yang bermuatan positif. Berkas elektron yang terfokus selanjutnya digunakan untuk memindai (*scanning*) bahan yang akan diamati. Adapun *scanning coil* digunakan untuk membelok-belokkan *scanner*. Saat *scanning*, terjadi interaksi antara elektron dengan atom pada bahan yang diamati yaitu, elektron primer yang memiliki energi kinetik (memiliki E_k karena sudah difokuskan) menembak elektron bahan yang diamati. Selanjutnya elektron ini ada yang memantul kembali dan ditangkap oleh detektor BSE (*Back Scattering Electron*) serta ada pula yang dipentalkan karena energinya berkurang dan ditangkap oleh detektor SE (*Secondary Electron*). Hal ini ditunjukkan pada gambar 2.13.



Gambar 2.13 Prinsip Kerja SEM (Condon, 2006)

Berikut ini merupakan contoh gambar SEM material kompleks polimer yang disintesis dari logam Zn dan ligan 2-metil imidazol yang berbentuk kotak kecil bertumpuk sedangkan Zn dengan ligan benzil imidazol berbentuk *spherical* seperti yang ditunjukkan gambar 2.14.



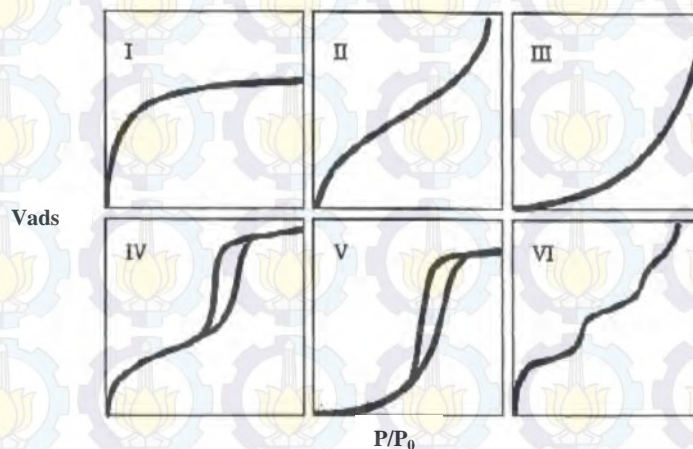
Gambar 2.14 Mikrograf SEM untuk (a) Zn dengan ligan 2-metil imidazol dan (b) Zn dengan ligan benzil imidazol (Gustaffson dkk., 2013)

2.5.5 Adsorpsi-desorpsi Nitrogen

Adsorpsi-desorpsi nitrogen merupakan jenis pengukuran fisisorpsi yang bertujuan untuk mengetahui luas permukaan, volume pori, ukuran pori, diameter total, dan distribusi ukuran pori. Adsorpsi-desorpsi nitrogen, terjadi melalui ikatan

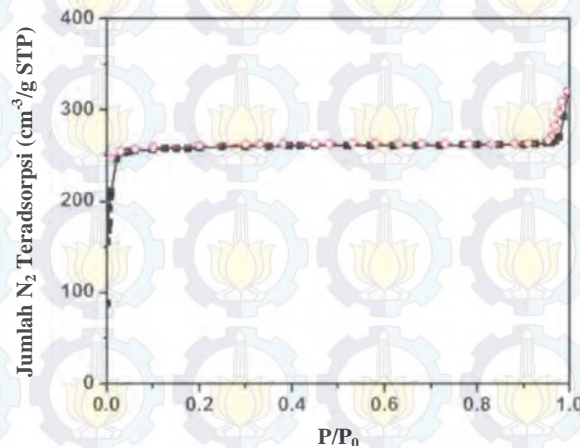
yang lemah, karena adanya dipol dari adsorbat non-polar (nitrogen) dengan adsorben (material yang diuji). Kondisi gas nitrogen saat pengukuran ialah 77 K dengan luas area 16,2 Å²/molekul nitrogen. Nitrogen sering dipilih sebagai adsorbat pada proses fisisorpsi karena nitrogen merupakan salah satu jenis gas inert yang tidak bereaksi dengan material uji serta harganya yang relatif murah. Sebelum dilakukan pengukuran, material yang akan diuji dipanaskan dibawah vakum atau aliran gas terlebih dahulu (*degassing*) untuk menghilangkan kontaminan seperti air dan minyak.

Luas permukaan ditentukan berdasarkan jumlah gas inert yang menutupi luasan monolayer adsorbennya. Pada adsorpsi-desorpsi nitrogen, biasanya digunakan tipe isoterm adsorpsi untuk menentukan luas permukaan dan volume pori. Adapun diameter pori dan jumlah pori dapat ditentukan dengan data distribusi ukuran pori. Ada 6 tipe isoterm adsorpsi yang diketahui yaitu, tipe I merupakan tipe langmuir yang khas untuk padatan mikropori dimana adsorbsinya terjadi secara monolayer, tipe II menunjukkan material yang tidak berpori dan umumnya fisisorpsi, tipe III menggambarkan material berpori dengan gaya kohesi antara molekul adsorbat lebih besar daripada kekuatan adhesi antara molekul-molekul adsorbat dan adsorben, tipe IV dan V dan tipe V karakteristik untuk padatan mesopori disertai adanya histerisis loop yang menunjukkan *cappilarity condensation*, sedangkan tipe VI merupakan padatan tak berpori yang mempunyai permukaan seragam. Hal ini ditunjukkan pada gambar 2.14:



Gambar 2.15 Tipe Isoterm Adsorpsi

Gambar 2.15 merupakan contoh adsorpsi-desorpsi nitrogen material kompleks polimer yang disintesis dari logam Zn dan ligan 2-metil imidazol menghasilkan isoterm adsorpsi tipe I yaitu tipe khas dari material mikropori (Pan, 2011).



Gambar 2.16 Contoh adsorpsi-desorpsi nitrogen material PCP yang disintesis dari logam Zn dan ligan 2-metil imidazol (Pan, 2011)

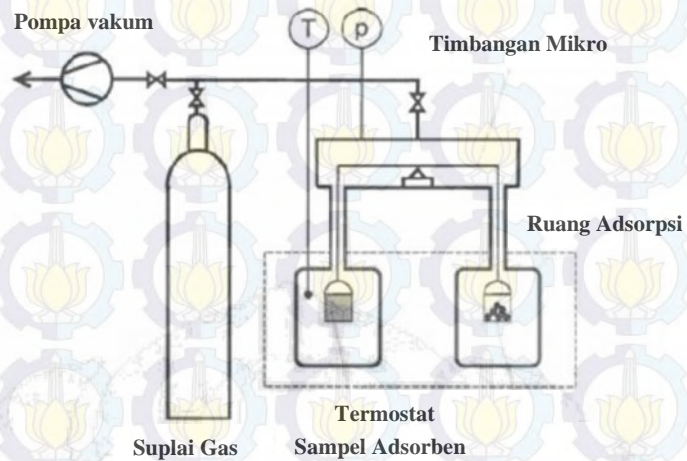
2.5.6 Pengukuran Adsorpsi Hidrogen

Pada penelitian ini metode yang digunakan untuk mengukur adsorpsi hidrogen menggunakan metode gravimetri. Metode gravimetri yaitu dengan cara mengukur massa sampel setiap tahap penambahan hidrogen. Kapasitas adsorpsi hidrogen ini menyatakan banyaknya hidrogen yang tersimpan setelah proses fisisorpsi berlangsung pada material berpori. Pengukuran secara gravimetri dinyatakan dalam persen berat, dimana m_s adalah massa adsorben atau sampel sedangkan m_{H_2} adalah massa hidrogen teradsorpsi.

$$\% \text{sa hidrogen} = \frac{m_{H_2}}{(m_{H_2} + m_s)} \times 100\%$$

Pada penelitian ini kapasitas penyimpanan hidrogen diuji dengan peralatan gravimetri. Sebelum dilakukan adsorpsi hidrogen pada material, sampel di *degass* sampai batas tertentu. Proses ini bertujuan untuk membersihkan permukaan sampel dari senyawa-senyawa yang menutupi pori. *Degassing* dapat dilakukan dengan tekanan 10 mPa dan pemanasan pada suhu tertentu. Massa sampel dapat dimonitor selama proses *degassing*, apabila berat sampel sudah tidak berubah lagi maka ditetapkan sebagai massa sampel. Selanjutnya dilakukan adsorpsi hidrogen

dengan cara gravimetri (Belmabkhout, 2004). Gambar 2.16 menunjukkan alat pengukuran adsorpsi hidrogen secara gravimetri.



Gambar 2.17 Pengukuran adsorpsi hidrogen secara gravimetri (Belmabkhout, 2004)

“Halaman Sengaja Dikosongkan”

BAB 3

METODOLOGI

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah: peralatan- peralatan gelas, neraca analitik untuk menimbang bahan, UV-VIS GENESYS 10S, vial bertutup sebagai tempat mereaksikan (*glass Tube*, DURAN) yang tahan sampai suhu 140 °C, oven untuk sintesis, vakum, *Scanning Elektron Microscope* (SEM - Zeiss, EVO MA10), *Surface Area Analyzer* (Micromeritic Quantachrome), serta adsorpsi-desorpsi hidrogen.

3.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah: mangan klorida tetrahidrat ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Merck 99,0%), 2-metil imidazol (MeIm, Sigma-Aldrich, 99,0%), 2,4,5-trifenil imidazol (Sigma-Aldrich 90%), *N,N*-dimetil formamida (DMF, Merck, 99,8%), dan Metanol (Sigma-Aldrich 98%).

3.2 Prosedur Kerja

3.2.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Kompleks

3.2.1.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Kompleks Mn(II)-2-metil imidazol

Pada penelitian ini penentuan panjang gelombang maksimum kompleks diawali dengan sintesis kompleks. Ligan 2-metil imidazol (0,082 gram; 1 mmol) dilarutkan dengan 15 mL *N,N*-dimetil formamida (DMF). Sumber ion logam Mn(II) berasal dari padatan $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,239 gram; 1 mmol) yang dilarutkan dengan 15 mL *N,N*-dimetil formamida (DMF). Campuran diaduk dengan magnetik stirer selama 60 menit pada temperatur ruang, kemudian direaksikan secara solvothermal pada temperatur 140°C selama 24 jam sehingga didapatkan endapan dan filtrat. Filtrat yang dihasilkan kemudian didekantasi, sedangkan endapannya dicuci dengan

DMF Endapan hasil pencucian DMF, selanjutnya dicuci dengan metanol. Endapan yang telah dicuci dengan metanol kemudian dikeringkan pada temperatur 65 °C selama 4 jam. Serbuk kompleks yang terbentuk kemudian dilarutkan dalam 15 mL *N,N*-dimetil formamida (DMF) dan 2 tetes HCl 2M kemudian diukur panjang gelombang maksimumnya dengan UV-VIS dan dibandingkan dengan panjang gelombang logam dan ligan.

3.2.1.2 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Kompleks Mn(II)-2,4,5-trifenil imidazol

Pada penelitian ini penentuan panjang gelombang maksimum kompleks diawali dengan sintesis kompleks. Ligan 2,4,5-trifenil imidazol (0,296 gram; 1 mmol) dilarutkan dengan 15 mL *N,N*-dimetil formamida (DMF). Sumber ion logam Mn(II) berasal dari padatan $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,239 gram; 1 mmol) yang dilarutkan dengan 15 mL *N,N*-dimetil formamida (DMF). Campuran diaduk dengan magnetik stirer selama 60 menit pada temperatur ruang, kemudian direaksikan secara solvothermal pada temperatur 140°C selama 24 jam sehingga didapatkan endapan dan filtrat. Filtrat yang dihasilkan kemudian didekantasi, sedangkan endapannya dicuci dengan DMF. Endapan hasil pencucian DMF, selanjutnya dicuci dengan metanol. Endapan yang telah dicuci dengan metanol kemudian dikeringkan pada temperatur 65 °C selama 4 jam. Serbuk kompleks yang terbentuk kemudian dilarutkan dalam 15 mL *N,N*-dimetil formamida (DMF) dan 2 tetes HCl 2M kemudian diukur panjang gelombang maksimumnya dengan UV-VIS dan dibandingkan dengan panjang gelombang logam dan ligan.

3.2.2 Penentuan Perbandingan Logam dan Ligan

3.2.2.1 Penentuan Perbandingan Logam dan Ligan Kompleks Mn(II)-2-metil imidazol

Penentuan rumus stoikiometri senyawa kompleks dilakukan dengan metode variasi kontinu dengan penentuan variasi antara jumlah ligan dan jumlah logam yang akan disintesis namun konsentrasinya tetap. Ligan 2-metil imidazol (0,82 gram; 1 mmol) dilarutkan dengan 150 mL *N,N*-dimetil

formamida (DMF). Sumber ion logam Mn(II) berasal dari padatan $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,39 gram; 1 mmol) yang dilarutkan dengan 150 mL *N,N*-dimetil formamida (DMF). Masing-masing larutan diambil dengan variasi volume seperti pada Tabel 3.1.

Tabel 3.1 Variasi Volume Ligan 2-metil imidazol dan Logam Mn

Volume Ligan (mL)	Volume Logam (mL)
0	30
5	25
10	20
15	15
20	10
25	5
30	0

Campuran diaduk dengan magnetik stirer selama 60 menit pada temperatur ruang, kemudian direaksikan secara solvothermal pada temperatur 140°C selama 24 jam sehingga didapatkan endapan dan filtrat. Filtrat yang dihasilkan kemudian didekantasi, sedangkan endapannya dicuci dengan DMF. Endapan hasil pencucian DMF, selanjutnya dicuci dengan metanol. Endapan yang telah dicuci dengan metanol kemudian dikeringkan pada temperatur 65 °C selama 4 jam. Serbuk kompleks yang terbentuk kemudian dilarutkan dalam 15 mL *N,N*-dimetil formamida (DMF) dan 2 tetes HCl 2M kemudian diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum.

3.2.2.2 Penentuan Perbandingan Logam dan Ligan Kompleks Mn(II)-2,4,5-trifenil imidazol

Penentuan rumus stoikiometri senyawa kompleks dilakukan dengan metode variasi kontinu dengan penentuan variasi antara jumlah ligan dan jumlah logam yang akan disintesis namun konsentrasinya tetap. Ligan 2-metil imidazol (0,82 gram; 1 mmol) dilarutkan dengan 150 mL *N,N*-dimetil formamida (DMF). Sumber ion logam Mn(II) berasal dari padatan

MnCl₂.6H₂O (2,39 gram; 1 mmol) yang dilarutkan dengan 150 mL *N,N*-dimetil formamida (DMF). Masing-masing larutan diambil dengan variasi volume seperti pada Tabel 3.2.

Tabel 3.2 Variasi Volume Ligan 2,4,5-trifenil imidazol dan Logam Mn

Volume Ligan (mL)	Volume Logam (mL)
0	30
5	25
10	20
15	15
20	10
25	5
30	0

Campuran diaduk dengan magnetik stirer selama 60 menit pada temperatur ruang, kemudian direaksikan secara solvothermal pada temperatur 140°C selama 24 jam sehingga didapatkan endapan dan filtrat. Filtrat yang dihasilkan kemudian didekantasi, sedangkan endapannya dicuci dengan DMF. Endapan hasil pencucian DMF, selanjutnya dicuci dengan metanol. Endapan yang telah dicuci dengan metanol kemudian dikeringkan pada temperatur 65 °C selama 4 jam. Serbuk kompleks yang terbentuk kemudian dilarutkan dalam 15 mL *N,N*-dimetil formamida (DMF) dan 2 tetes HCl 2M kemudian diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum.

3.2.3 Sintesis Kompleks Polimer

3.2.3.1 Sintesis Kompleks Polimer Mn(II)-2-metil imidazol

Sintesis polimer koordinasi dilakukan dengan prosedur yang dimodifikasi Nguyen dkk. (2012). Ligan 2-metil imidazol (0,164 gram; 2 mmol) dilarutkan dengan 15 mL *N,N*-dimetil formamida (DMF). Sumber ion logam Mn(II) berasal dari padatan MnCl₂.6H₂O (0,293 gram; 1 mmol) yang dilarutkan dengan 15 mL *N,N*-dimetil formamida (DMF). Campuran diaduk dengan magnetik stirer selama 60 menit pada temperatur ruang,

kemudian direaksikan secara solvothermal pada temperatur 140°C selama 24 jam sehingga didapatkan endapan dan filtrat. Filtrat yang dihasilkan kemudian didekantasi, sedangkan endapannya dicuci dengan DMF. Endapan hasil pencucian DMF, selanjutnya dicuci dengan metanol. Endapan yang telah dicuci dengan metanol kemudian dikeringkan pada temperatur 65 °C selama 4 jam, kemudian dikarakterisasi lebih lanjut.

3.2.3.2 Sintesis Kompleks Polimer Mn(II)-2,4,5-trifenil imidazol

Sintesis polimer koordinasi dilakukan dengan prosedur yang dimodifikasi Nguyen dkk. (2012). Ligan 2,4,5-trifenil imidazol (0,296 gram; 1 mmol) dilarutkan dengan 15 mL *N,N*-dimetil formamida (DMF). Sumber ion logam Mn(II) berasal dari padatan $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,293 gram; 1 mmol) yang dilarutkan dengan 15 mL *N,N*-dimetil formamida (DMF). Campuran diaduk dengan magnetik stirer selama 60 menit pada temperatur ruang, kemudian direaksikan secara solvothermal pada temperatur 140°C selama 24 jam sehingga didapatkan endapan dan filtrat. Filtrat yang dihasilkan kemudian didekantasi, sedangkan endapannya dicuci dengan DMF. Endapan hasil pencucian DMF, selanjutnya dicuci dengan metanol. Endapan yang telah dicuci dengan metanol kemudian dikeringkan pada temperatur 65 °C selama 4 jam, kemudian dikarakterisasi lebih lanjut.

3.3 Karakterisasi Padatan

3.3.1 Analisis Mikro Unsur C, H, N, dan S

Alat yang digunakan untuk analisis mikrounsur C, H, N, S distandarisasi menggunakan L-Cistein Standar ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$, C=29,99%, H=5,03%, N=11,66%, S=26,69% dan O=26,63%) sebelum digunakan. Sebanyak 10 mg cuplikan ditempatkan dalam alumunium foil, kemudian dimasukkan dalam pelat berlubang untuk dilakukan pembakaran dengan gas oksigen. Alat mikrounsur dijalankan dan komposisi C, H, N, dan S yang terkandung dalam senyawa akan teridentifikasi.

3.3.2 Analisis dengan Spektroskopi inframerah (FTIR)

Analisis spektroskopi inframerah dilakukan dengan alat spektrofotometer inframerah merek Shimadzu IR Prestige-21 di Laboratorium Kimia ITS. Mula-mula, sampel ditambah dengan senyawa KBr dengan perbandingan senyawa kompleks dan KBr yaitu 1:99. Campuran tersebut kemudian digerus secara bersamaan pada cawan agat sampai tercampur sempurna. Hasil pencampuran dimasukkan dalam press holder, kemudian ditekan sampai terbentuk pellet. Pellet tersebut diukur spektranya pada bilangan gelombang $375\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$.

3.3.3 Analisis Kadar Logam dengan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA)

Spektroskopi serapan atom digunakan untuk penentuan kandungan ion logam Mn (II) dalam padatan kompleks. Larutan standart Mn (II) 50 mg/L disiapkan dengan penimbangan 0,001 gram $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan dilarutkan dalam akuademin hingga tanda batas pada labu ukur 100 mL. Larutan induk kemudian diencerkan dan ditambah dengan 2 mL HCl pekat 5 M sehingga diperoleh larutan dengan konsentrasi 2,4,6,8 dan 10 mg/L yang siap diukur.

Larutan kompleks 50 mg/L disiapkan dengan penimbangan 0,01 gram cuplikan dan dilarutkan dalam akuademin hingga tanda batas labu ukur 25 mL. Larutan induk kemudian diencerkan dan ditambah dengan 2 mL HCl pekat 5 M. Kemudian larutan induk diencerkan sehingga diperoleh larutan dengan konsentrasi 6 dan 8 mg/L yang siap diukur.

3.3.4 SEM (*Scanning Electron Microscope*)

Sampel yang akan dianalisis dengan SEM dicoating terlebih dahulu. Sampel diletakkan permukaan sampel holder yang telah diberi carbon tipe kemudian dilakukan coating pada sampel (dilapisi dengan emas tipis). Setelah dilakukan coating, sampel dimasukkan dalam ruang sampel pada alat SEM kemudian dan dilakukan pengamatan morfologi sampel.

3.3.5 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

Pengukuran luas permukaan dan distribusi ukuran pori sampel dilakukan berdasarkan isothermal adsorpsi-desorpsi nitrogen menggunakan instrumen *Surface*

Area Analyzer. Sebanyak 0,05 gram material hasil sintesis dimasukkan pada pipa adsorpsi gas nitrogen pada alat. Adsorpsi gas nitrogen dimulai untuk mendapatkan data nilai P/P_0 dan nilai transformasi BET $[1/W\{P_0/P-1\}]$ yang digunakan untuk menghitung luas permukaan.

3.3.6 Pengukuran Adsorpsi Hidrogen

Sampel yang sudah dikeringkan kemudian dimasukkan dalam tempat sampel. Aliran gas hidrogen diatur konstan 20 mL/menit dengan mass flow control. Kemudian furnace tubular yang terhubung dengan pompa vakum dinyalakan dan diatur suhu pemanasan 350°C selama 1–3 jam untuk proses degassing. Proses pemanasan berlangsung dalam keadaan vakum untuk mempercepat proses degassing, sementara itu berat sampel diamati dan dicatat sampai tercapai berat konstan hingga suhu 350°C . Berat tersebut dicatat sebagai berat awal sampel atau berat sebelum adsorpsi H_2 (m_0). Setelah itu furnace tubular dimatikan dan dibiarkan hingga suhu sistem mencapai suhu kamar ($25\text{--}30^{\circ}\text{C}$). Setelah mencapai suhu kamar, tabung gas H_2 dihubungkan dengan reaktor gelas, kemudian gas H_2 dialirkan secara perlahan. Pengamatan dilakukan terhadap perubahan berat sampel tiap 5 menit hingga berat konstan. Berat ini dicatat sebagai berat akhir atau berat setelah adsorpsi H_2 (m_t). Kapasitas adsorpsi H_2 dihitung dengan persamaan:

$$\% \text{H}_2 = \frac{(m_t - m_0)}{m_0} \cdot 100\%$$

“Halaman Sengaja Dikosongkan”

BAB 4

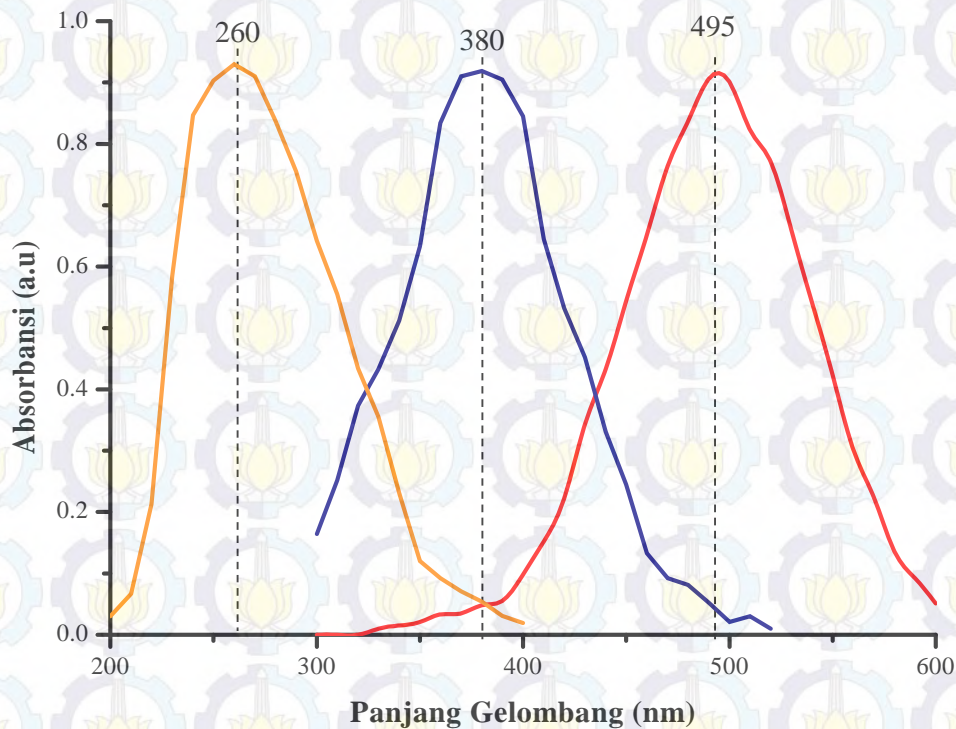
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini, Kompleks polimer disintesis dari ion logam mangan ($Mn(II)$) dan ligan turunan imidazol yaitu 2-metil imidazol dan 2,4,5-trifenil imidazol. Penelitian ini diawali dengan penentuan panjang gelombang maksimum kompleks selanjutnya penentuan komposisi logam dan ligan dengan metode variasi kontinu. Sintesis kompleks polimer dilakukan dengan metode solvothermal pada suhu $140^{\circ}C$ selama 24 jam. Padatan hasil sintesis dianalisis komposisinya menggunakan AAS dan *elementary analyzer* serta dikarakterisasi dengan FT-IR, SEM dan isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen. Kedua kompleks polimer hasil sintesis selanjutnya diukur adsorpsi hidrogen secara gravimetri.

4.1 Sintesis dan Karakterisasi Kompleks polimer Mn dan Ligan 2-metil imidazol

4.1.1 Penentuan Panjang Gelombang Kompleks Polimer Mn dan Ligan 2-metil imidazol

Kompleks polimer disintesis dari pencampuran larutan $MnCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,239 gram dalam 15 ml DMF) dan 2-metil imidazol (0,082 gram dalam 15 ml DMF). Campuran tersebut menghasilkan larutan jernih, kemudian dimasukkan dalam oven pada temperatur $140^{\circ}C$ selama 24 jam diperoleh endapan merah bata (0,299 g ; 58,26%). Endapan yang terbentuk kemudian dilarutkan dalam DMF kemudian diukur panjang gelombangnya menggunakan spektrofotometer UV-VIS pada panjang gelombang 200-800 nm. Berdasarkan hasil analisis diperoleh bahwa panjang gelombang maksimum kompleks polimer Mn-2-metil imidazol adalah 495 nm. Kompleks polimer $Mn(II)$ -2-metil imidazol memiliki warna merah bata, sehingga kompleks tersebut menyerap panjang gelombang *cyan* (490-510 nm) (Orna, 2013).



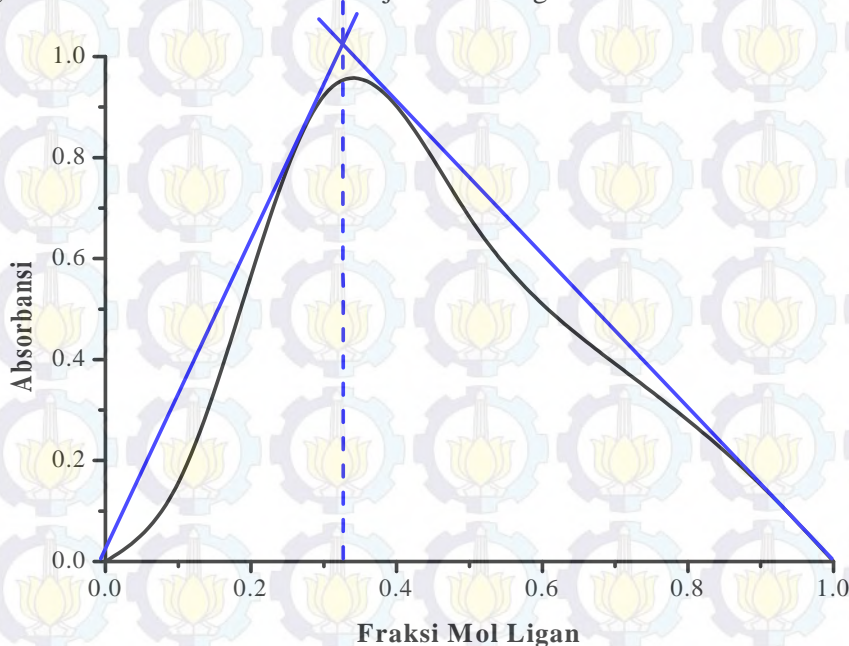
Gambar 4.1 Panjang Gelombang Maksimum : (-) Ligan 2-metil imidazol, (-) $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (-) Kompleks polimer Mn(II) -2-metil imidazol.

Gambar 4.1 dapat dilihat bahwa kompleks Mn(II) -2-metil imidazol telah terbentuk dengan ditunjukkan adanya pergeseran panjang gelombang $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (380 nm) ke arah panjang gelombang yang lebih tinggi pada kompleks Mn(II) -2-metil imidazol (495 nm). Pergeseran ini disebabkan ikatan kovalen koordinasi antara gugus N pada imidazol dengan ion logam Mn(II) sehingga meningkatkan panjang gelombang kompleks yang dibentuk (Çakir, 2015).

4.1.2 Penentuan Perbandingan Logam dan Ligan dengan Metode Variasi Kontinu

Penentuan jumlah ligan yang dapat terikat oleh logam pada suatu kompleks polimer dapat diperoleh dengan metode variasi kontinu (Renny dkk, 2013). Pada metode variasi kontinu diawali dengan sintesis kompleks dari $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 mol dan ligan 2-metil imidazol 1 mol dengan perbandingan volume logam:ligan 0:30, 5:25, 10:20, 15:15, 20:10, 25:5 dan 30:0 dipanaskan pada suhu 140°C selama 24 jam. Endapan yang terbentuk masing-masing dilarutkan dalam DMF 15 mL. Larutan tersebut diukur pada panjang gelombang maksimum yang telah

ditentukan yaitu 495 nm. Hasil penentuan perbandingan ion logam dan ligan dengan metode variasi kontinu ditunjukkan oleh gambar 4.2.



Gambar 4.2 Metode Variasi Kontinu Kompleks polimers [Mn-2-metilimidazol]

Gambar 4.2 merupakan grafik absorbansi sebagai fungsi fraksi mol kompleks polimer 2-metil imidazol yang direaksikan dengan ion logam Mn. Grafik tersebut dapat ditarik garis singgung dari sebelah kiri dan kanan puncak. Kemudian, pertemuan kedua garis singgung ditarik titik potong ke sumbu X sehingga dihasilkan harga fraksi mol dari kompleks polimer yaitu 0,31(Lampiran C). Hal ini menunjukkan bahwa perbandingan mol antara ion logam Mn^{2+} dan ligan 2-metil imidazol sebesar 2:1 dimana satu mol ligan dapat berikatan dengan dua mol ion logam Mn(II). Jadi, kemungkinan rumus senyawa kompleks yang terbentuk adalah $[(Mn)_2 - (2\text{-metil imidazol})]Cl_4$. Data hasil penentuan kompleks dengan variasi kontinu ditunjukkan pada Lampiran C.

4.1.3 Analisis Komposisi Kompleks polimer Mn dan Ligan 2-metil imidazol

Penentuan rumus molekul dari kompleks dapat diperoleh melalui pendekatan perhitungan teoritis komposisi pembentuk kompleks tersebut. Dalam hal ini dimisalkan kompleks yang terbentuk dari dua logam dan satu ligan dengan rumus molekul $[(H_2O)_xM-L-M(H_2O)_x]Cl_y$. Jumlah molekul H_2O sebagai ligan diperkirakan sama, karena Mn dapat membentuk kompleks dengan H_2O . Selain itu, untuk menetralkan muatan maka ditambahkan Cl, sehingga jumlah Cl akan menyesuaikan dengan muatannya. Secara teoritis rumusnya adalah $[(H_2O)_5Mn-L-Mn(H_2O)_5]Cl_4$ dimana satu ligan mengikat dua logam Mn sesuai dengan variasi kontinu. Pada masing-masing molekul pendekatan teoritis dihitung persentase Mn, C, H, dan N didalamnya. Hasil pendekatan rumus molekul teoritis dan perhitungan ditampilkan pada tabel 4.1.

Tabel 4.1 Perbandingan Komposisi Unsur Secara Perhitungan

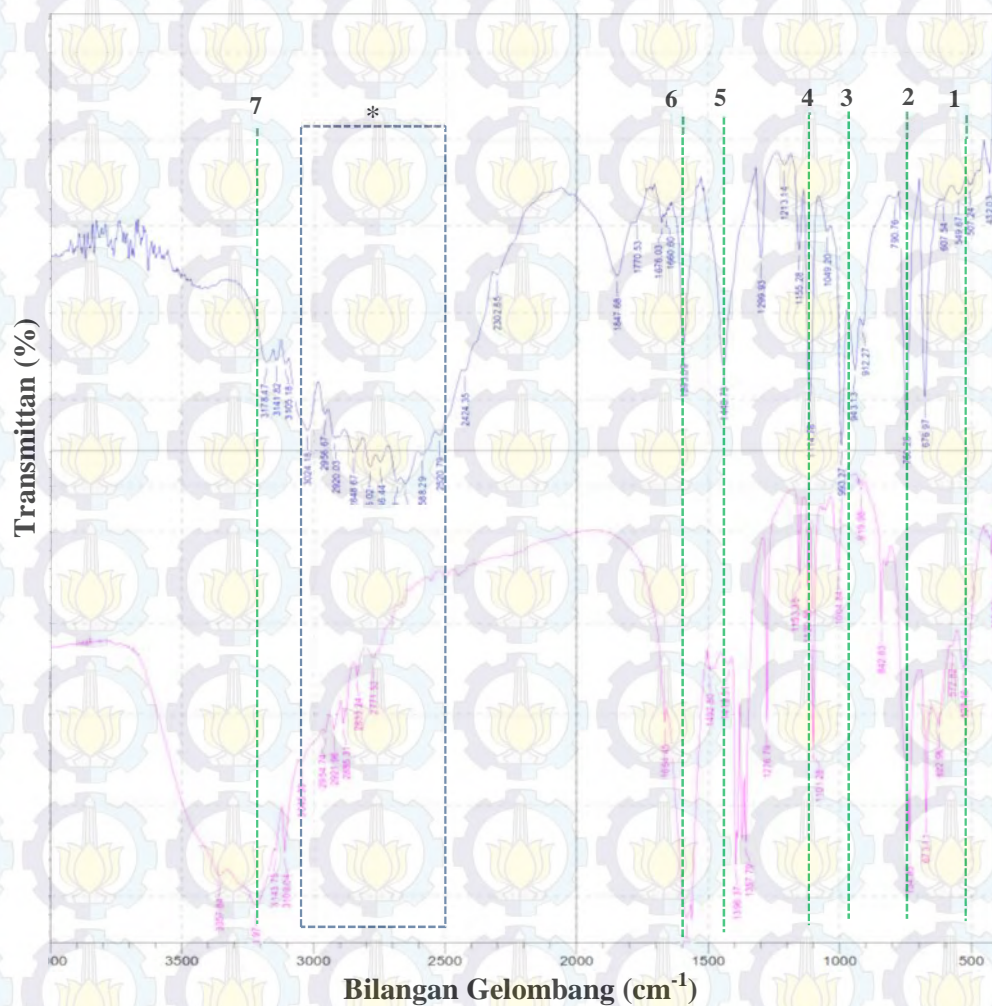
Rumus Molekul	%Mn	%C	%H	%N
$[(H_2O)_5Mn-L-Mn(H_2O)_5]Cl_4$	21,38	9,34	5,06	5,45
$[(H_2O)_4Mn-L-Mn(H_2O)_4]Cl_4$	22,59	10,04	5,02	5,86
$[(H_2O)_3Mn-L-Mn(H_2O)_3]Cl_4$	24,43	10,86	4,98	5,86
$[(H_2O)_2Mn-L-Mn(H_2O)_2]Cl_4$	26,59	11,82	4,92	6,89

Selain itu dilakukan analisis kadar Mn, C, H dan N dalam sampel kompleks hasil sintesis. Kadar Mn ditentukan dengan dengan spektroskopi serapan atom (AAS) sedangkan CHN ditentukan dengan *elemental analyser*.

Hasil analisis menunjukkan bahwa kompleks yang disintesis mengandung 20,92% Mn, 9,06% C, 5,05% H, dan 5,46% N. Hasil analisis tersebut dicocokkan dengan perhitungan kadar Mn, C, H dan N secara teoritis pada semua rumus molekul yang diusulkan. Pencocokkan menunjukkan hasil yang paling sesuai untuk rumus kompleks adalah $[(H_2O)_5Mn-L-Mn(H_2O)_5]Cl_4$ (blok kuning pada tabel 4.1). Hasil tersebut menunjukkan bahwa dua ligan yang ada didalam 2-metil imidazol masing-masing mengikat Mn. Hal ini menunjukkan bahwa H digantikan dengan logam Mn yang terikat pada N.

4.1.4 Karakterisasi Kompleks Polimer dengan Spektroskopi Inframerah (FTIR)

Karakterisasi spektroskopi inframerah (FTIR) bertujuan untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada kompleks polimer hasil sintesis. Mula-mula dibuat pelet padatan kompleks polimer hasil sintesis dan KBr dengan perbandingan 1:99. Pellet tersebut kemudian direkam pada bilangan gelombang 4000-400 cm^{-1} sehingga didapatkan spektra FTIR. Perbandingan spektra FTIR antara kompleks polimer Mn-2-metil imidazol hasil sintesis dengan ligan 2-metil imidazol ditunjukkan pada Gambar 4.2.



Gambar 4.2 Spektra FTIR a. Ligan 2-metil imidazol b. Kompleks polimer [Mn-2-metil imidazol]

Berdasarkan Gambar 4.2 dapat dilihat bahwa padatan kompleks polimer Mn-2-metil imidazol memiliki 7 puncak karakteristik. Pita serapan pertama muncul pada bilangan gelombang 528 cm^{-1} (puncak 1) yang menunjukkan vibrasi ulur Mn-N akibat terjadinya reaksi antara ligan 2-metil imidazol dengan logam Mn. Hal ini diperkuat oleh hilangnya vibrasi ulur N-H pada bilangan gelombang 2500-3100 cm^{-1} (puncak *). Pita serapan selanjutnya muncul pada bilangan gelombang 734 cm^{-1} (puncak 2) dan 919 cm^{-1} (puncak 3) yang menunjukkan adanya vibrasi tekuk C-H dan vibrasi tekuk C-N. Bila dibandingkan dengan spektrum FTIR ligan 2-metil imidazol, vibrasi tekuk C-N pada kompleks polimer Mn-2-metil imidazol memiliki persen transmisi yang lebih rendah. Hal ini mengindikasikan telah terbentuk ikatan antara atom N pada cincin imidazol dengan atom Mn (Malecki dkk., 2012).

Pita serapan juga muncul pada bilangan gelombang 1101 cm^{-1} (puncak 4), 1396 cm^{-1} (puncak 5), dan 1581 cm^{-1} (puncak 6) yang masing-masing menunjukkan vibrasi ulur C-N, vibrasi ulur C-N aromatis, dan vibrasi ulur C=N. Pita serapan pada puncak 7 muncul di bilangan gelombang 3218 cm^{-1} yang menunjukkan adanya vibrasi ulur O-H. Hal ini disebabkan oleh air yang terkoordinasi pada senyawa kompleks polimer (Huang dkk., 2003). Perbandingan bilangan gelombang antara PCP Mn-2-metil imidazol hasil sintesis dengan ligan 2-metil imidazol ditunjukkan pada Tabel 4.2.

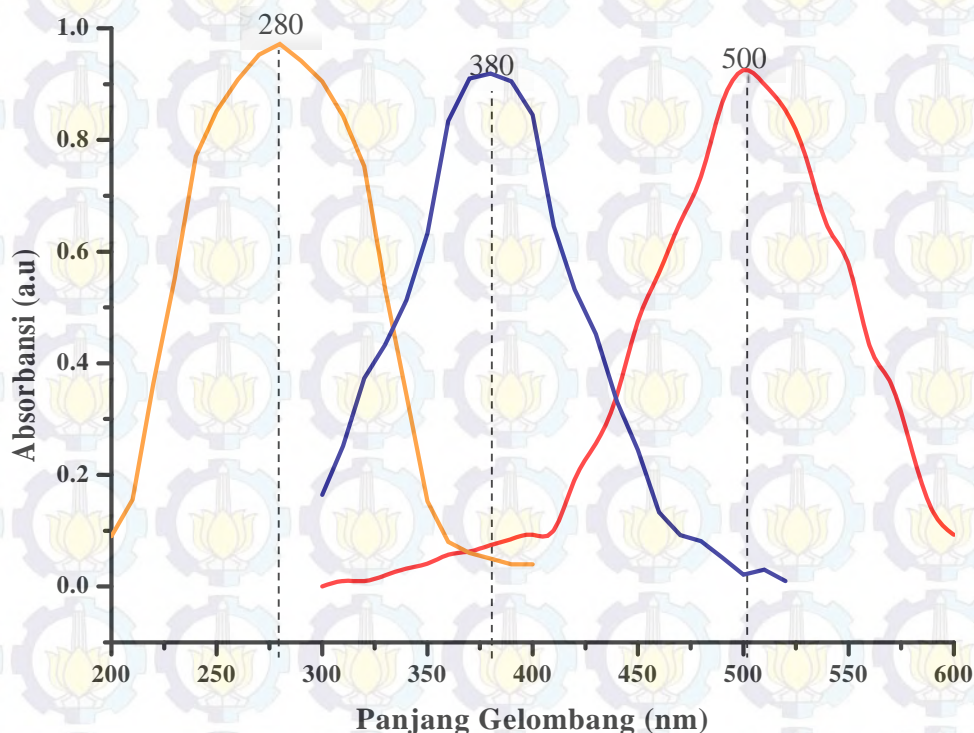
Tabel 4.2 Perbandingan Bilangan Gelombang Ligan 2-metil imidazol, Kompleks polimer [Mn-2-metil imidazol] dan referensi (Malecki dkk., 2012; Huang dkk., 2003; Nguyen dkk., 2012)

Puncak	Bilangan Gelombang (cm^{-1})			Keterangan
	2-metil imidazol	Mn-2-metil Imidazol	Referensi	
1	-	528,45	594	Vibrasi ulur Mn-N
2	750,26	734,83	760	Vibrasi Tekuk C-H
3	993,27	919,98	997	Vibrasi Tekuk C-N
4	1114,78	1101,28	1146	Vibrasi Ulur C-N Aromatis
5	1440,73	1396,37	1482	Vibrasi Tekuk C=C
6	1593,09	1581,52	1682	Vibrasi Ulur C=N
7	-	3218,97	3300	Vibrasi ulur O-H
*	2500-3100	-	3000	Vibrasi ulur N-H

4.2 Sintesis dan Karakterisasi Kompleks Polimer Mn dan Ligan 2,4,5-trifenil imidazol

4.2.1 Penentuan Panjang Gelombang Kompleks Mn dan Ligan 2,4,5-trifenil imidazol

Kompleks polimer disintesis dari pencampuran larutan $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,239 gram dalam 15 ml DMF) dan 2,4,5-trifenil imidazol (0,296 gram dalam 15 ml DMF). Campuran tersebut menghasilkan larutan jernih kekuningan, kemudian dimasukkan dalam oven pada temperatur 140°C selama 24 jam diperoleh endapan merah bata (0,109 g ; 21,21%). Endapan yang terbentuk kemudian dilarutkan dalam DMF kemudian diukur panjang gelombangnya menggunakan spektrofotometer UV-VIS pada panjang gelombang 200-800 nm. Berdasarkan hasil analisis diperoleh bahwa panjang gelombang maksimum kompleks polimer $\text{Mn(II)-2,4,5-trifenil imidazol}$ adalah 500 nm. Kompleks polimer $\text{Mn(II)-2,4,5-trifenil imidazol}$ memiliki warna merah bata, sehingga kompleks tersebut menyerap panjang gelombang *cyan* (490-510 nm) (Orna, 2013).

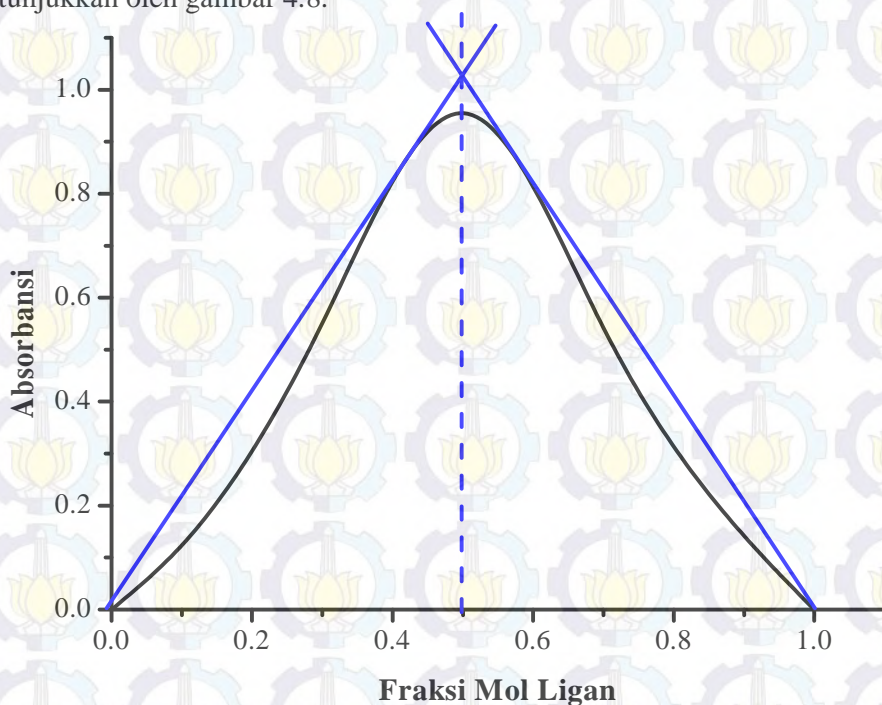


Gambar 4.4 Panjang Gelombang Maksimum : (-) Ligan 2,4,5-trifenil imidazol, (-) $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (-) Kompleks polimer $\text{Mn(II)-2,4,5-trifenil imidazol}$

Gambar 4.4 dapat dilihat bahwa kompleks polimer terbentuk ditunjukkan dengan adanya pergeseran panjang gelombang $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (380 nm) ke arah panjang gelombang yang lebih tinggi pada kompleks Mn-2,4,5-trifenil imidazol (550 nm). Pergeseran ini disebabkan adanya ikatan kovalen koordinasi dari atom N dengan ion logam Mn(II) (Çakir, 2015). Disamping itu, adanya gugus terkonjugasi pada ligan menyebabkan kompleks menyerap warna pada panjang gelombang lebih tinggi dibandingkan dengan logam (Clark, 1993).

4.2.2 Penentuan Perbandingan Logam dan Ligan

Pada metode variasi kontinu diawali dengan sintesis kompleks dari $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 mol dan ligan 2,4,5-trifenil imidazol 1 mol dengan perbandingan volume logam:ligan 0:30, 5:25, 10:20, 15:15, 20:10, 25:5 dan 30:0 dipanaskan pada suhu 140°C selama 24 jam. Endapan yang terbentuk masing-masing dilarutkan dalam DMF 15 mL. Larutan tersebut diukur pada panjang gelombang maksimum yang telah ditentukan yaitu 500 nm. Hasil penentuan perbandingan ion logam dan ligan dengan metode variasi kontinu ditunjukkan oleh gambar 4.8.



Gambar 4.5 Metode Variasi Kontinu Kompleks polimer [Mn-2,4,5-trifenil imidazol]

Gambar 4.5 merupakan grafik absorpsi sebagai fungsi fraksi mol kompleks polimer 2,4,5-trifenil imidazol yang direaksikan dengan ion logam Mn. Grafik tersebut dapat ditarik garis singgung dari sebelah kiri dan kanan puncak. Kemudian, pertemuan kedua garis singgung ditarik titik potong ke sumbu X sehingga dihasilkan harga fraksi mol dari kompleks polimer yaitu 0,5 (Lampiran C). Hal ini menunjukkan bahwa perbandingan mol antara ion logam Mn^{2+} dan ligan 2-metil imidazol sebesar 1:1 dimana satu mol ligan dapat berikatan dengan dua mol ion logam Mn(II). Jadi, kemungkinan rumus senyawa kompleks yang terbentuk adalah $[Mn(II)-2,4,5-trifenil\ imidazol]Cl_2$. Data hasil analisis variasi kontinu ditunjukkan pada Lampiran C.

4.2.3 Analisis Komposisi Kompleks polimer Mn dan Ligan 2,4,5-trifenil imidazol

Rumus molekul komplek dapat ditentukan melalui pendekatan perhitungan komposisinya dengan permisalan kompleks terbentuk dari satu logam dan satu ligan memiliki rumus molekul $[(H_2O)_x-M-L]Cl_y$. Penambahan Cl berfungsi untuk menetralkan muatan kompleks, sehingga jumlah Cl akan menyesuaikan dengan muatannya. Pendekatan teoritis dilakukan dengan menghitung persentase Mn, C, H dan N pada kompleks. Secara teoritis, kompleks yang terbentuk memiliki rumus $[(H_2O)_5-M-L]Cl_2$ dimana satu ligan mengikat satu logam Mn sesuai dengan variasi kontinu. Hasil pendekatan rumus molekul secara teoritis dan perhitungan ditampilkan pada tabel 4.3

Tabel 4.3 Perbandingan Komposisi Unsur Secara Perhitungan

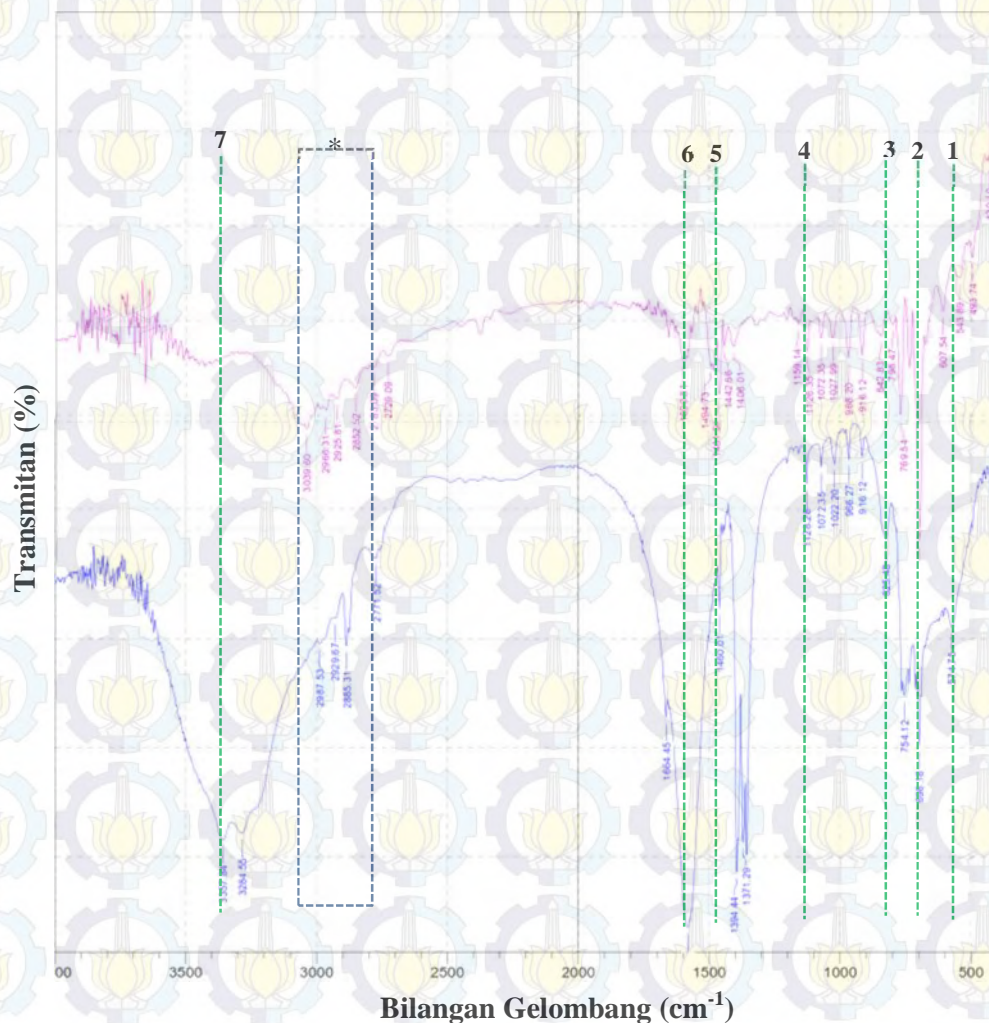
Rumus Molekul	%Mn	%C	%H	%N
$[(H_2O)_5Mn-L]Cl_2$	10,54	49,18	5,07	5,46
$[(H_2O)_4Mn-L]Cl_2$	10,92	50,98	4,85	5,66
$[(H_2O)_3Mn-L]Cl_2$	11,33	52,90	4,62	5,87
$[(H_2O)_2M-L]Cl_2$	11,78	54,98	4,36	6,10

Selain itu, juga dilakukan pendekatan secara eksperimen yaitu penentuan kadar Mn dengan Spektroskopi Serapan Atom (AAS) sedangkan kadar C, H, dan N ditentukan dengan *elemental analyser*.

Hasil analisis menunjukkan bahwa kompleks yang disintesis mengandung 10,48% Mn, 49,58% C, 5,11% H, dan 5,5% N. Hasil analisis tersebut dicocokkan dengan perhitungan kadar Mn, C, H dan N secara teoritis pada semua rumus molekul yang diusulkan. Pencocokkan menunjukkan hasil yang paling sesuai untuk rumus kompleks adalah $[L-Mn(H_2O)_5]Cl_2$ (blok kuning pada Tabel 4.3). Hasil tersebut menunjukkan bahwa satu ligan 2,4,5-trifenil imidazol hanya mengikat satu Mn. Adanya halangan sterik menyebabkan ligan 2,4,5-trifenil imidazol sangat sulit mengikat logam dan hanya mampu mengikat satu logam. Hal ini menunjukkan bahwa H yang terikat pada N tidak semuanya digantikan oleh Mn.

4.2.4 Karakterisasi Kompleks polimer Mn(II) dan Ligan 2,4,5-trifenilimidazol dengan Spektroskopi Inframerah (FTIR)

Seperti pada 2-metil imidazol, penentuan gugus fungsi pada kompleks polimer digunakan Spektroskopi inframerah. Mula-mula dibuat pelet padatan Kompleks dan KBr dengan perbandingan 1:99. Pellet tersebut kemudian diuji dengan FTIR ini menggunakan bilangan gelombang antara $4000-400cm^{-1}$ sehingga didapatkan spektra FTIR. Perbandingan spektra FTIR antara kompleks polimer Mn-2,4,5-trifenil imidazol hasil sintesis dengan 2,4,6-trifenil imidazol ditunjukkan pada Gambar 4.6.



Gambar 4.6 Spektra FTIR a. Ligan 2,4,6-trifenil imidazol b. Kompleks polimer [Mn-2,4,5-trifenil imidazol]

Berdasarkan Gambar 4.6 dapat dilihat bahwa padatan kompleks polimer Mn-2,4,5-trifenil imidazol memiliki 7 puncak karakteristik. Pita serapan pertama muncul pada bilangan gelombang 574 cm^{-1} (puncak 1) yang menunjukkan vibrasi ulur Mn-N akibat terjadinya reaksi antara ligan 2,4,5-trifenil imidazol dengan logam Mn. Hal ini diperkuat oleh hilangnya vibrasi ulur N-H pada bilangan gelombang $2800\text{-}3100 \text{ cm}^{-1}$ (puncak *). Pita serapan selanjutnya muncul pada bilangan gelombang 754 cm^{-1} (puncak 2) dan 919 cm^{-1} (puncak 3) yang menunjukkan adanya vibrasi tekuk C=C aromatis dari fenil dan vibrasi tekuk C-N. Pita serapan juga muncul pada bilangan gelombang 1128 cm^{-1} (puncak 4), 1394 cm^{-1} (puncak 5), dan 1581 cm^{-1} (puncak 6) yang

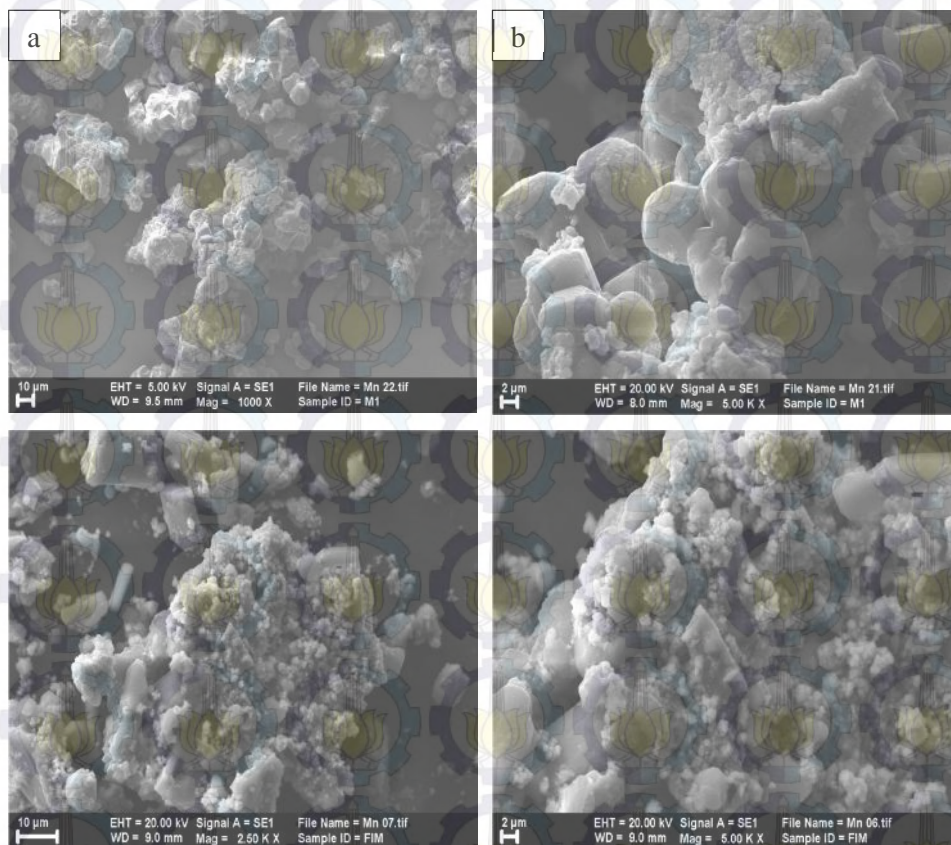
masing-masing menunjukkan vibrasi ulur C-N, vibrasi ulur C-N aromatis, dan vibrasi ulur C=N. Pita serapan pada puncak 7 muncul di bilangan gelombang 3357 cm^{-1} yang menunjukkan adanya vibrasi ulur O-H akibat air yang terkoordinasi pada senyawa kompleks polimer (Huang dkk., 2003). Perbandingan bilangan gelombang antara kompleks polimer Mn-2,4,5-trifenil imidazol hasil sintesis dengan ligan 2,4,5-trifenil imidazol ditunjukkan pada Tabel 4.4.

Tabel 4.4 Perbandingan Bilangan Gelombang Ligan 2,4,5-trifenil imidazol , Kompleks polimer [Mn-2,4,5-trifenil imidazol] dan referensi (Malecki dkk., 2012; Yasoda dkk., 2009; Huang dkk., 2003)

Puncak	Bilangan Gelombang (cm^{-1})			Keterangan
	2,4,5-trifenil imidazol	Mn-2,4,5-trifenil imidazol	Referensi	
1	-	574,75	-	Vibrasi ulur Mn-N
2	769,54	754,12	760	Vibrasi Tekuk C=C aromatis
3	842,82	825,48	897	Vibrasi Tekuk C-N
4	1126,35	1128,28	1146	Vibrasi Ulur C-N Aromatis
5	1461,94	1394,44	1482	Vibrasi Tekuk C=C
6	1600,81	1581,52	1682	Vibrasi Ulur C=N
7	-	3357,84	3300	Vibrasi ulur O-H
*	2800-3100	-	3000	Vibrasi ulur N-H

4.3 Morfologi Kompleks Polimer

Karakterisasi menggunakan SEM bertujuan untuk mengetahui morfologi permukaan padatan Kompleks polimer hasil sintesis. Sebelum dikarakterisasi, sampel *dicoating* dengan emas untuk menambah sifat konduktor pada kompleks polimer. Gambar mikroskop kompleks polimer hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 4.6.



Gambar 4.7 Mikrograf : a) Mn-2-metil imidazol 10μm b) Mn-2-metil imidazol 2μm c) Mn-2,4,5-trifenil imidazol 10μm d) Mn-2,4,5-trifenil imidazol 2μm

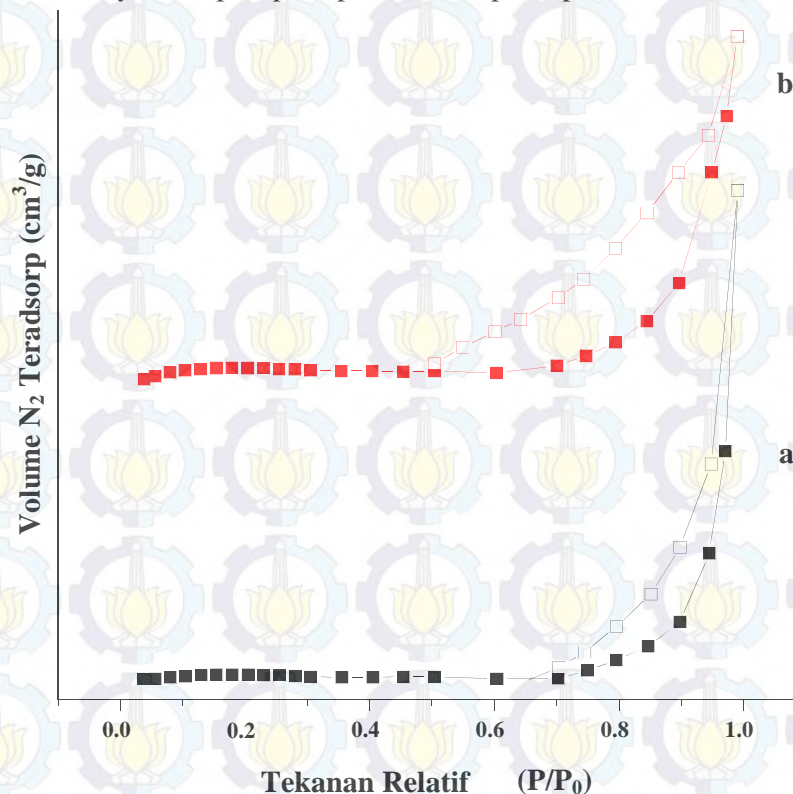
Gambar 4.6 dapat dilihat mikrograf antara kompleks Mn(II)-2-metil imidazol dan Mn(II)-2,4,5-metil imidazol sangat berbeda. Mikrograf kompleks Mn(II)-2-metil imidazol berbentuk kubik bertumpuk sedangkan mikrograf kompleks Mn(II)-2,4,6-trifenil imidazol berbentuk butiran kecil bertumpuk. Hal ini sesuai dengan penelitian Yamamoto dkk., (2013) dan Gustaffson dkk., (2013) dimana kompleks Zn dengan ligan 2-metil imidazol membentuk mikrograf kubik bertumpuk sedangkan kompleks Zn dengan ligan benzil imidazol membentuk mikrograf *spherical*.

4.4 Isoterm Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

4.4.1 Karakteristik Pori Padatan Kompleks polimer Hasil Sintesis

Padatan kompleks polimer hasil sintesis dikarakterisasi dengan isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen untuk menentukan luas permukaan, volume pori, serta diameter pori. Perbandingan grafik adsorpsi-desorpsi nitrogen kompleks polimer

Mn-2-metil imidazol dan Mn-2,4,5-trifenil imidazol ditunjukkan pada Gambar 4.7. Grafik adsorpsi gas nitrogen menunjukkan bahwa adsorpsi gas nitrogen padatan kompleks polimer hasil sintesis terjadi pada tekanan rendah ($P/P_0 < 1$) yang menunjukkan adanya mikropori. Adsorpsi gas nitrogen akan naik seiring meningkatnya tekanan relatif dan desorpsi gas nitrogen terjadi ketika tekanan relatif diturunkan. Adanya *hysteresis loop* pada tekanan relatif yang lebih tinggi menunjukkan adanya mesopori pada padatan kompleks polimer hasil sintesis.



Gambar 4.8 Grafik Adsorpsi Desorpsi Nitrogen: a Mn-2-metil imidazol b. Mn-2,4,5-trifenil imidazol

Gambar 4.7 menunjukkan bahwa *hysteresis loop* grafik adsorpsi-desorpsi Mn(II)-2-metil imidazol muncul pada tekanan relatif lebih tinggi (P/P_0 0,7-1) dibandingkan Mn(II)-2,4,5-trifenil imidazol (P/P_0 0,5-1). Disamping itu, grafik adsorpsi-desorpsi Mn(II)-2-metil imidazol memiliki *hysteresis loop* lebih sempit dibandingkan Mn(II)-2,4,5-trifenil imidazol. Hal ini menunjukkan bahwa kompleks polimer Mn(II)-2-metil imidazol memiliki proporsi mesopori lebih sedikit dibandingkan dengan kompleks polimer Mn(II)-2,4,5-trifenil imidazol

(Condon, 2006). Perbandingan karakteristik pori kompleks polimer hasil sintesis ditunjukkan pada Tabel 4.5.

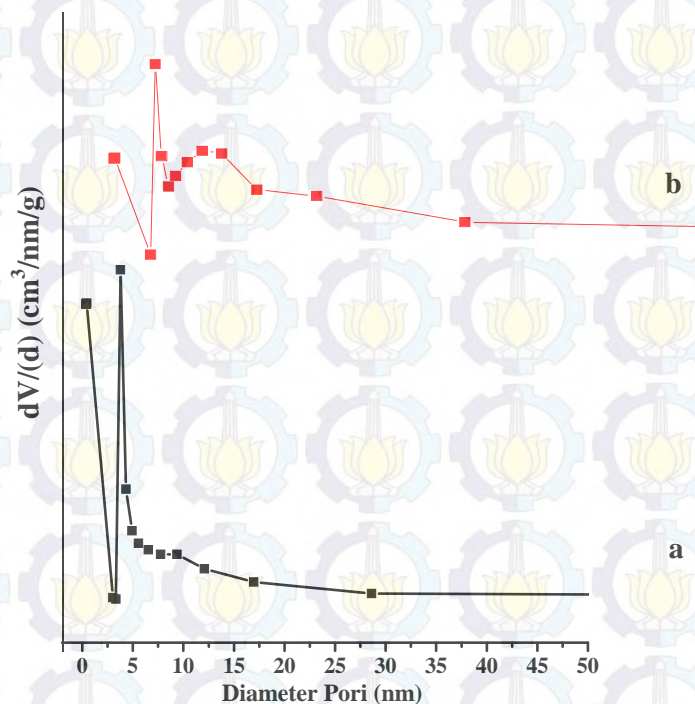
Tabel 4.5 Perbandingan Karakteristik Pori Mn-2-metil imidazol dan Mn-2,4,5-trifenil imidazol

Sampel	Luas Permukaan (m ² /g)	Diameter Pori (nm)	Volume Pori (cm ³ /g)
Mn-2-metil imidazol	33,636	6,03	0,05
Mn-2,4,5-trifenil imidazol	3,782	14,79	0,045
Zn-2-metil imidazol (Pan dkk., 2009)	1079	1,24	0,31

Berdasarkan Tabel 4.5 dapat dilihat bahwa luas permukaan kompleks polimer Mn(II)-2-metil imidazol lebih besar dibandingkan dengan Mn(II)-2,4,5-trifenil imidazol. Disamping itu, kompleks polimer Mn(II)-2-metil imidazol memiliki ukuran pori yang lebih besar dibandingkan Mn(II)-2,4,5-trifenil imidazol sedangkan diameter pori kompleks polimer Mn(II)-2-metil imidazol lebih kecil dibandingkan Mn(II)-2,4,5-trifenil imidazol. Bila dibandingkan dengan padatan kompleks polimer dengan ligan imidazol pada penelitian Pan dkk., (2009), padatan kompleks polimer yang dihasilkan pada penelitian ini memiliki luas permukaan yang lebih kecil. Hal ini disebabkan oleh kerusakan struktur pori, akibat proses pengeringan pada udara ambien (Hughes, 2012).

4.4.2 Distribusi Ukuran Pori Padatan Kompleks polimer Hasil Sintesis

Pada penelitian ini, data yang diperoleh dari adsorpsi-desorpsi nitrogen selanjutnya digunakan untuk menentukan distribusi ukuran pori dari kompleks polimer hasil sintesis. Distribusi ukuran mikropori dihitung dengan metode HK, sedangkan mesopori dengan metode BJH. Grafik distribusi ukuran pori disajikan melalui plot antara diameter pori dan distribusi ukuran pori. Grafik perbandingan distribusi ukuran pori antara kompleks polimer Mn-2-metil imidazol dan Mn-2,4,5-trifenil imidazol ditunjukkan pada Gambar 4.9.

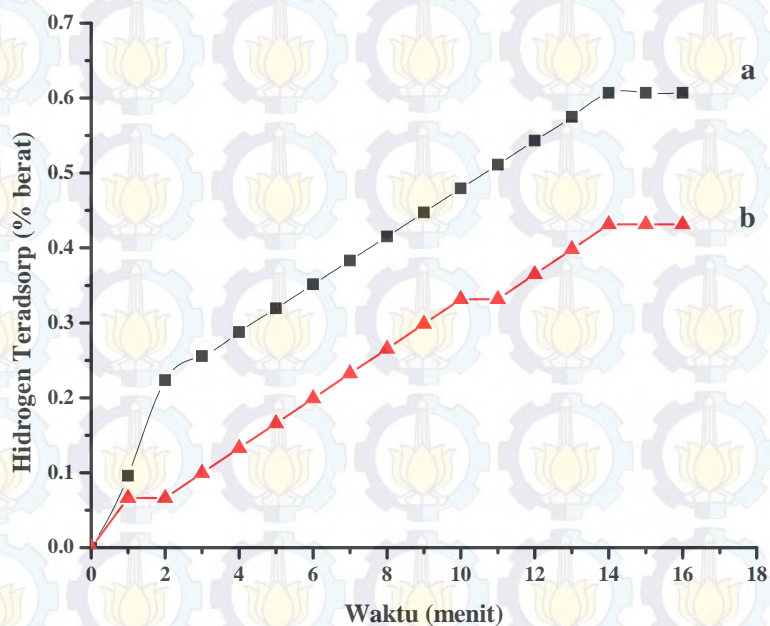


Gambar 4.9 Distribusi Ukuran Pori: a Mn(II)-2-metil imidazol b. Mn(II)-2,4,5-trifenil imidazol

Gambar 4.9 menunjukkan bahwa kompleks polimer Mn(II)-2-metil imidazol memiliki jumlah mikropori lebih banyak dibandingkan dengan Mn-2,4,5-trifenil imidazol. Disamping itu, kedua kompleks polimer memiliki struktur mesopori lebih besar dibandingkan dengan mikropori sesuai dengan grafik adsorpsi-desorpsi nitrogen (Gambar 4.8). Padatan kompleks polimer Mn(II)-2,4,5-trifenil imidazol memiliki proporsi mesopori yang banyak sesuai dengan lebar *hysteresis loop*. Hal ini sesuai dengan hasil adsorpsi-desorpsi nitrogen yaitu diameter rata-rata kompleks polimer Mn(II)-2,4,5-trifenil imidazol (14,79 nm) lebih besar dibandingkan kompleks Mn(II)-2-metil imidazol (6,03 nm).

4.5 Pengukuran Adsorpsi Hidrogen

Pada penelitian ini, pengukuran adsorpsi hidrogen dilakukan pada padatan kompleks polimer Mn(II)-2-metil imidazol dan Mn(II)-2,4,5-trifenil imidazol. Pengukuran adsorpsi hidrogen dilakukan dengan metode gravimetri yaitu metode pengukuran berat menggunakan neraca analitik untuk menentukan kapasitas penyimpanan suatu material. Pada proses gravimetri, pengukuran adsorpsi hidrogen dilakukan dalam kondisi vakum untuk menghindari masuknya udara dalam instrumen yang dapat mempengaruhi berat sampel. Mula-mula, sampel dipanaskan dalam oven untuk menghilangkan kandungan air. Sampel kemudian *didegassing* pada suhu 350°C selama 3 jam dalam kondisi vakum. Hal ini bertujuan untuk menghilangkan gas-gas yang berada pada permukaan dan menutupi pori sampel. Setelah *degassing*, proses adsorpsi dilakukan dengan cara mengalirkan gas hidrogen pada suhu kamar dan tekanan atmosfer. Perubahan berat yang teramati pada neraca analitik dicatat setiap menit hingga 15 menit. Selisih massa sebelum dan sesudah dialiri gas hidrogen dicatat dan dihitung persen berat hidrogen yang teradsorps pada sampel. Grafik pengukuran adsorpsi hidrogen sampel setiap satuan waktu ditunjukkan pada Gambar 4.10.



Gambar 4.10 Grafik Adsorpsi Hidrogen: a Mn-2-metil imidazol (■); b. Mn-2,4,5-trifenill imidazol (▲)

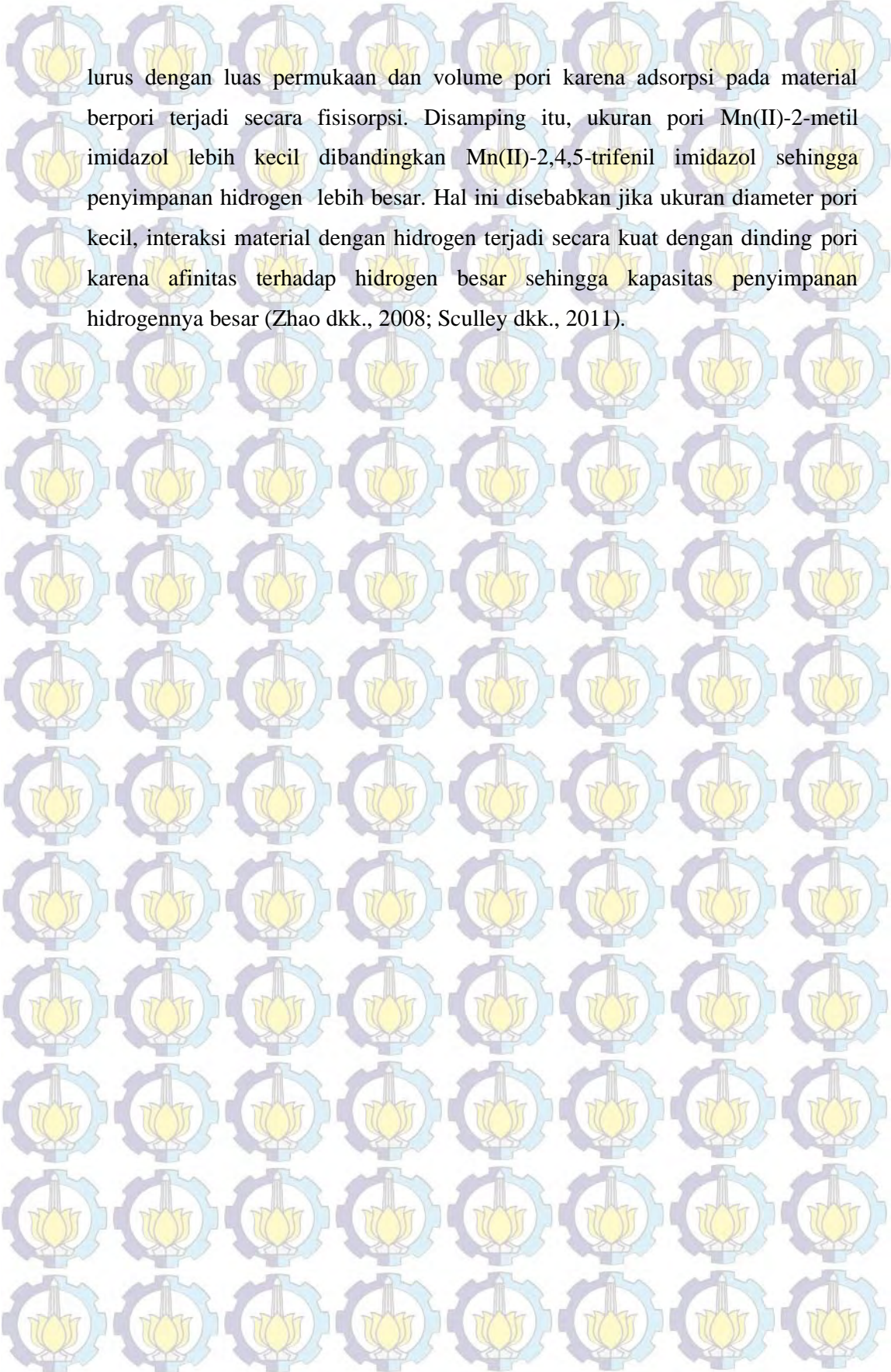
Berdasarkan Gambar 4.10 dapat dilihat bahwa pada menit awal, adsorpsi akan terjadi secara cepat karena gas hidrogen mulai mengisi pori. Seiring bertambahnya waktu, adsorpsi hidrogen akan relatif tetap dan menurun yang diakibatkan oleh pori telah jenuh karena terisi oleh gas hidrogen sehingga tidak lagi terjadi perubahan berat sampel dan adsorpsi hidrogen cenderung turun. Menurut Hirsch (2010), adsorpsi hidrogen terjadi secara cepat pada menit pertama, kemudian akan melambat akibat pori yang sudah jenuh. Perbandingan nilai adsorpsi hidrogen kompleks polimer hasil sintesis ditunjukkan pada Tabel 4.6.

Tabel 4.6 Perbandingan Adsorpsi Hidrogen Mn-2-metil imidazol dan Mn-2,4,5-trifenil imidazol

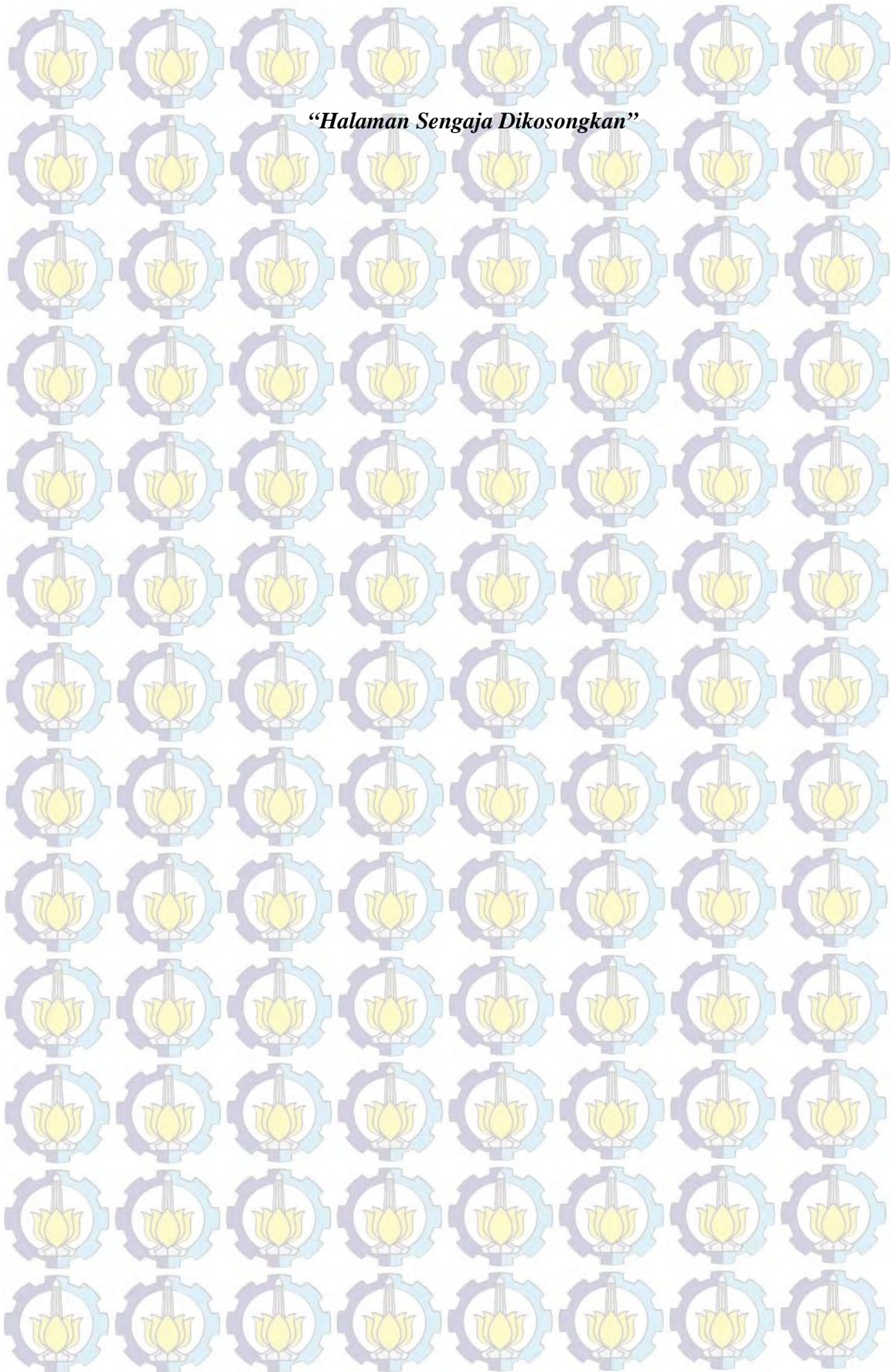
Sampel	Adsorpsi Hidrogen (% berat)
Mn-2-metil imidazol	0,6070
Mn-2,4,5-trifenil imidazol	0,4313

Berdasarkan Tabel 4.6 dapat dilihat bahwa Kompleks polimer Mn-2-metil imidazol memiliki adsorpsi hidrogen lebih besar dibandingkan dengan Mn-2,4,5-trifenil imidazol. Hasil ini sesuai dengan penelitian Assafour dkk. (2010) yang melaporkan bahwa kompleks polimer dengan ligan metil imidazol memiliki adsorpsi lebih tinggi dibandingkan ligan fenil imidazol. Menurut Kumar dkk. (2011) titik-titik adsorpsi hidrogen pada ligan imidazol terletak pada tengah cincin aromatik serta sekitar atom nitrogen. Disisi lain, adanya gugus fenil pada ligan imidazol dapat meningkatkan halangan sterik (Assafour dkk., 2010). Hal ini menyebabkan penyerapan gas hidrogen pada titik-titik adsorpsi kompleks polimer menjadi terhalang, akibatnya adsorpsi hidrogen menjadi rendah.

Disamping itu, adsorpsi hidrogen kompleks polimer Mn(II)-2-metil imidazol lebih besar (0,6070 % berat) dibandingkan Mn(II)-2,4,5-trifenil imidazol (0,4313 % berat) juga dapat disebabkan oleh karakteristik pori padatan kompleks polimer. Berdasarkan data adsorpsi-desorpsi nitrogen, kompleks polimer Mn(II)-2-metil imidazol memiliki luas permukaan dan volume pori lebih besar dibandingkan Mn(II)-2,4,5-trifenil imidazol sehingga adsorpsi hidrogennya lebih besar. Menurut Sculley dkk. (2011) kapasitas penyimpan hidrogen berbanding



lurus dengan luas permukaan dan volume pori karena adsorpsi pada material berpori terjadi secara fisisorpsi. Disamping itu, ukuran pori Mn(II)-2-metilimidazol lebih kecil dibandingkan Mn(II)-2,4,5-trifenil imidazol sehingga penyimpanan hidrogen lebih besar. Hal ini disebabkan jika ukuran diameter pori kecil, interaksi material dengan hidrogen terjadi secara kuat dengan dinding pori karena afinitas terhadap hidrogen besar sehingga kapasitas penyimpanan hidrogennya besar (Zhao dkk., 2008; Sculley dkk., 2011).



BAB 5

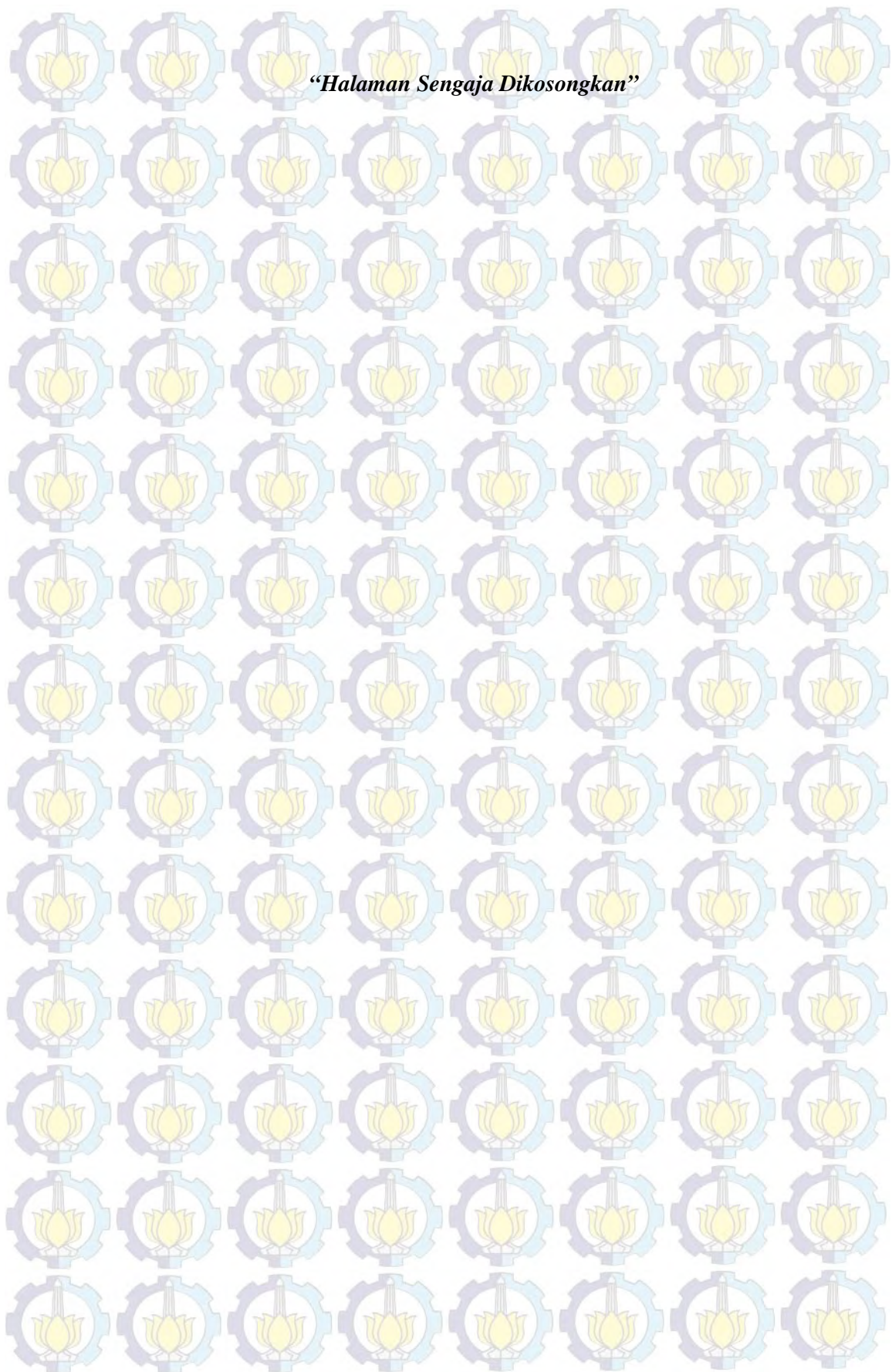
PENUTUP

5.1 Kesimpulan

Kompleks polimer berhasil disintesis dari reaksi antara $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,239 gram dalam 15 ml DMF) dan ligan masing-masing yaitu 2-metil imidazol (0,082 gram dalam 15 ml DMF) dan 2,4,6-trifenil imidazol dengan metode solvothermal pada 140°C selama 24 jam (0,296 gram dalam 15 ml DMF). Rendemen yang dihasilkan untuk kompleks polimer Mn(II)-2-metilimidazol sebesar 58,26% (0,299 g). dan kompleks polimer Mn(II)-2,4,6-trifenil imidazol 21,21% (0,109 g). Berdasarkan hasil analisis komposisi kompleks dengan *elemental analyzer* dan AAS diperoleh rumus molekulnya $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Mn-L-Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_4$ dan $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Mn-L}]\text{Cl}_2$. Kompleks polimer Mn(II)-2-metil imidazol memiliki bentuk morfologi kotak yang bertumpuk sedangkan kompleks polimer Mn(II)-2,4,5-trifenil imidazol butiran kecil bertumpuk yang tidak seragam. Kompleks polimer Mn(II)-2-metil imidazol memiliki luas permukaan $33,636 \text{ m}^2/\text{g}$, diameter pori 6,03 nm, dan volume pori $0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$ sedangkan kompleks polimer Mn(II)-2,4,5-trifenil imidazol memiliki luas permukaan $3,782 \text{ m}^2/\text{g}$, diameter pori 14,79 nm, dan volume pori $0,045 \text{ cm}^3/\text{g}$. Uji adsorpsi hidrogen kompleks polimer Mn(II)-2-metil imidazol dan Mn(II)-2,4,6-trifenil imidazol pada temperatur ruang (30°C) dan tekanan 1 atm masing-masing sebesar 0,6070 % berat dan 0,4313 % berat.

5.2 Saran

Kompleks polimer yang dihasilkan memiliki luas permukaan yang belum optimal. Oleh karena itu, perlu dilakukan variasi suhu pemanasan maupun penggunaan vakum dalam pengeringan untuk mendapatkan karbon dengan luas permukaan yang optimal dan kapasitas penyimpanan hidrogen lebih besar.



DAFTAR PUSTAKA

- Assfour, B., Leoni, S., Seifert G., (2010), "Hydrogen Adsorption Sites in Zeolite Imidazolate Frameworks ZIF-8 and ZIF-11", *Journal Physics Chemistry*, Vol., 114, Hal. 13381-13384.
- Belmabkhout, Y., Frere, M., Weireld, G. D., (2004), "High-pressure adsorption measurements. A comparative study of the volumetric and gravimetric methods", *Measurement Science And Technology*, Vol.15, Hal. 848-858.
- Berg, A., Arean C.O., (2008), "Materials for Hydrogen Storage: Current Research Trends and Perspectives", Vol., Hal. 668-681
- Biemmi, E., Christian, S., Stock, N., Bein T., (2009), "High-Throughput Screening of Synthesis Parameters in The Formation of The Metal-Organic Frameworks MOF-5 and HKUST-1", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 117 Hal. 111-117
- Biradha, K., Ramanan, A., Jagadese, J. V., (2009), "Coordination Polymers Versus Metal-Organic Frameworks", *Crystal Growth and Design*, Vol. 9, Hal. 2969-2970.
- Broom, D.P., (2007), "The Accuracy of Hydrogen Sorption Measurements on Potential Storage Materials", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, Hal. 4871 – 4888.
- Çakir, D., Berkican, O., Biyikeoglu, Z., (2015), "1,2,4-Triazole-substituted metallophthalocyanines carrying redox active cobalt(II), manganese(III), titanium(IV) center and their electrochemical studies ", *Synthetic Metals*, Vol.201, Hal. 18-24.
- Cheng, S., Liu, S., Zhao, Q., Li, J., (2009), " Improved Synthesis and Hydrogen Storage of a Microporous Metal-Organic Framework Material", *Energy Convention and Management*, Vol. 50, Hal. 1314-1317.
- Choi, J. Y., Kim, J., Jhung, S. H., Kim, H. K., Chang, J. S., Chae, H. K., (2006), "Microwave Synthesis of a Porous Metal-Organic Framework, Zinc Terephthalate MOF-5", *Bulletine Korean Chemistry Society*, Vol. 27, Hal. 1523-1524.
- Clark, B.J., (1993), "UV Spectroscopy: Techniques, Instrumentation and Data Handling", *Springer Science & Business Media*, Britania Raya.
- Condon, James B.,(2006),"Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption", *Elsevier*, Roane State Community College Hariman.

Czaja, A. U., Trukhan, N., Muller, U., (2009), "Industrial Application of Metal-Organic Frameworks", *Chemistry Society Review*, Vol.38, Hal. 1284-1293.

Dinca M., Dailly A., Liu Y., Brown C., Neumann D., Long J.,(2006), "Hydrogen Storage in a Microporous Metal-Organic Framework with Exposed Mn^{2+} Coordination Sites ", *American Chemistry Society*, Vol. 128, Hal. 16876-16883.

Dybtssev, D. N., , Chun, H. , Yoon, S.H., Kim, D., and Kim, K., (2003), "Microporous Manganese Formate: A Simple Metal-Organic Porous Material with High Framework Stability and Highly Selective Gas Sorption Properties", *Journal American Chemistry Society*, Vol. 126, pp 32-33

Feng, S., Li, G., (2011), "Hydrothermal and Solvothermal Syntheses", *Modern Synthetic Chemistry*, Hal.63-94.

Glieman, H., W Il, C., (2012), "Epitaxially Grown Metalorganic Framework", *Materials Today*, Vol. 15, Hal. 110-116.

Gunay, H., Colak, A. T., Yesilel, O. Z., Keskin, S., Buyukgungor, O., (2012), "Different Dimensionality in $Mn(II)$, $Co(II)$, and $Ni(II)$ aminoisophthalate Metal-Organic Compound : Synthesis, Characterization and Gas Adsorption properties", *Polyhedron*, Vol. 48, 199-211.

Gustafsson, M., Zou, X., (2013), "Crystal formation and size control of zeolitic imidazolate frameworks with mixed imidazolate linkers", *Journal of Porous Materials*, Vol.20, Hal. 55-63

Hirscher, Michael., (2010), "Hydrogen Storage by Cryoadsorption in Ultrahigh-Porosity Metal OrganicFramework", *Journal Angewante Chemie*, Vol.50 Hal. 581-582.

Huang, L., Wang, H., Chen, J., Wang, Z., Sun, J., Zhao, D., Yan, Y., (2003), "Synthesis, Morphology control, and Properties of Porous Metal-Organic Coordination Polymers", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol.58, Hal 105-114

Huang, H., Zhang, W., Liu, D., Liu, B., Chen, G., Zhong, C., (2011), "Effect of temperature on gas adsorption and separation in ZIF-8: A combined experimental and molecular simulation study", *Chemical Engineering Science*, Vol. 66, Hal. 6297-6305.

Hughes, J.T., Bennett, T.D., Cheetham, A.K., Navrotsky A.,(2013), "Thermochemistry of Zeolitic Imidazolate Frameworks of Varying Porosity", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 135, 598-601.

Kang, K.Y., Lee, B.I., Lee J.S., (2009), "Hydrogen Adsorption on Nitrogen-Doped Carbon Xerogels", *Carbon*, Vol. 47, Hal 1171-1180.

Kitagawa, S., Kitaura, R., Noro, S., (2004 a), "Functional Porous Coordination Polymers", *Angewid Chemistry International*, Vol. 43, Hal 2334-2375.

Kitagawa, S., Matsuda, R., (2007 b), "Chemistry Of Coordination Space Of Porous Coordination Polymers", *Coordination Chemistry Review*, Vol. 251, Hal. 2490-2509.

Krishna, R., Titus, E., Salimian, M., Okhay, O., Rajendran, S., Rajkumar, A., Sousa M. G., Ferreira, A. L. C., Gil, J.C., Gracio, J., (2012), "Hydrogen Storage for Energy Application", *Intech Open Science*.

Kumar, R. M., Subramanian, V., (2011), "Interaction of H₂ with fragments of MOF-5 and its implications for the design and development of new MOFs: A computational study", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, Hal. 10737-10747.

Lehnert, R. L., Sheel, F., (1980), "Darstellung und Kristallstruktur des Mangan(II)- und Zink(II)-Derivates des Imidazols", *Z. anor. Allg. Chem.*, Vol. 464, Hal. 187-194

Li, J., Cheng, S., Zhao, Q., Longa, P., Donga, J., (2009), "Synthesis and Hydrogen-Storage Behavior of Metal Organic Framework MOF-5", *International Joirnal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, Hal. 1377-1382.

Lim, K. M., Kazemian, H., Yaakob, Z., Daud, W. R., (2010), "Solid-state Materials and Methods for Hydrogen Storage: A Critical Review", *Chem. Eng. Technol.*, Vol. 33, Hal. 213-226.

Liu, Y., Kravtsov, V.C., Larsen, R., Eddaoudi, M., (2006), "Molecular buildingblocks approach to the assembly of zeolite-like metal-organic frameworks (ZMOFs) with extra-large cavities", *Chemistry Communication*, 1488-1490.

Ma, L. F., Han M. L., Qin, J. H., Wang L. Y., Du, M., (2012), "MnII Coordination Polymers Based on Bi-, Tri-, and Tetranuclear and Polymeric Chain Building Units: Crystal Structures and Magnetic Properties", *Inorganic Chemistry*, Vol. 51, Hal. 9431-9442

Machura, B., Palion, J., Mrozinski, J., Kalinska, B., Kruszynski, (2013) "Synthesis, Spectroscopic Investigations, X-Ray Studies and Magnetic Properties of Novel Three-Dimensional Thiocyanato-Bridged Manganese(II)-Mercury(II) Coordination Polymers", *Polyhedron*, Vol. 49, 216-222.

MacNeill M.C., Day C.S., Gamboa S.A., Lachgar A., Nofle R.E., (2010), "Solvothermal and Reflux Syntheses, Crystal Structure and Properties of Lanthanide Thiophenedicarboxylate-Based Metal-Organic Frameworks" *Journal Chemistry Crystallography*, Vol. 40, Hal. 222-230.

Małeck, J.G., Gro , T., Duda H., (2012), " Structural, Spectroscopic and Magnetic Properties of Thiocyanate Complexes of Mn(II), Ni(II) and Cu(II) with the 1-Methylimidazole Ligand", *Polyhedra*, Vol. 36, Hal. 56-68.

Matos, J. M. E., Junior, F. M. A., Calvalcante, L. S., Santos, V., Leal, S.H., Junior, L. S. S., Santos, M. R. M. C., Longo, E., (2009), "Reflux synthesis and hydrothermal processing of ZrO nanopowders at low temperature", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 117, Hal. 455–459

Nguyen L. T. L., Le K. A., Phan T. S., "A Zeolite Imidazolate Framework ZIF-8 Catalyst for Friedel-Crafts Acylation", *Chinese Journal of Catalysis*, Vol. 33, Hal. 688-696.

Orna, Mary Virginia, (2013), "The Chemical History of Color", *Springer*, New York.

Pan, Y., Liu, Y., Zeng, G., Zhao, L., Lai, Z., (2011), "Rapid Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) Nanocrystals In An Aqueous System", *Chemistry Communication*, Vol. 47., Hal. 2071-2073.

Park, K.S., Ni, Z., Cote A.P., Choi J.Y., Huang, R., Uribe-romo, F.J. Cae H. K., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M., (2006), " Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks", *PNAS*, Vol.103, Hal. 10186-10191.

Phan, A., Doonan, C.J., Uribe-romo, F.J., Knobler, C.B., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M., (2009), "Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks", *Account of Chemical Research* Vol.274, Hal. 234-244.

Renny, S. J., Tomasevich L., Tallmadge H., Cullom D., (2013), "Method of Continuous Variations : Application Job Plot to the Study of Molecular Associations Organometallic Chemistry", *Angewid Chemistry Interbational Edition*, Vol. 52, Hal. 2–18

Ryden, J., Oberg, S., Heggie, M., Rayson, M., Briddon, P., (2013), "Hydrogen Storage in the Manganese Containing Metal–Organic Framework MOF-73", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol.165, Hal. 205-209.

- Saha, D., Deng, S., (2009), "Synthesis, Characterization and Hydrogen Adsorption in Mixed Crystal of MOF-5 and MOF-177", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, Hal. 2670-2678.
- Sculley, J., Yuan, D., Zhou, H., (2011), "The Current Status of Hydrogen Storage In Metal-Organic Frameworks", *Energy Environmental Science*, Vol.4, Hal. 2721-2735.
- Somiya, S. dan Roy, R., (2000), "Hydrothermal Synthesis of Fine Oxide Powders", *Bull Material Science*, Vol. 23, Hal. 453-460.
- Suh, M.P., Park H.J., Prasad P.K., Lim D.W., (2012), "Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks", *Chemical Review*, Vol.112, Hal.782-835.
- Suhiwa, K., Patah, A., Onggo, D., (2011)," Sintesis Metal Organic Frameworks (MOFs) dari Niobium (V) Oksida dan Asam Benzena-1,4-Dikarboksilat", *Prosiding Simposium Nasional Inovasi Pembelajaran dan Sains*
- Sun, Y.Y., Kim, Y.H., Zhang, S.B.,(2007), " Effect of Spin State on the Dihydrogen Binding Strength to Transition Metal Centers in Metal-Organic Frameworks", *Journal of The American Chemical Society*, Vol.129, Hal. 12606-12607.
- Venna, S. R., Jasinski, J. B. dan Carreon, M. A., (2010), "Structural Evolution of Zeolitic Imidazolate Framework-8", *Journal of American Chemical Society*, Vol. 138, Hal. 18030–18033.
- Xia, Y., Yang, Y. Zhu, Y.,(2013),"Porous Carbon-based Materials for Hydrogen Storage: Advancement and Challenges (Accepted Manuscript)", *Material Chemistry*, Vol.1, Hal. 001-006.
- Xiao, B., Yuan, Q., (2009), "Nanoporous Metal Organic Framework Materials for Hydrogen Storage", *Particuology*, Vol. 7, Hal. 129–140
- Yamamoto, D., Maki, T., Watanabe, S., Tanaka, H., Miyahara, M., Mae, K., (2013), " Synthesis and Adsorption Properties of ZIF-8 Nanoparticles Using a Micromixer", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 227, Hal. 145-150
- Yang, S. J., Kim, T., Im J. H., Kim, Y. S., Lee, K., Jung, H., Park., C.R., (2012), " MOF-Derived Hierarchically Porous Carbon with Exceptional Porosity and Hydrogen Storage Capacity", *Particuology*, Vol.7, hal. 129-140.
- Yashoda A., Sivakumar, A., Arunachalam, G., Puratchikodi, A., (2009)," Synthesis And Biological Evaluation Of Some 2, 4, 5-Triphenyl Imidazole



Derivatives” *Journal of Pharmaceutical Science and Research*, Vol. 1 (4), Hal. 127-130

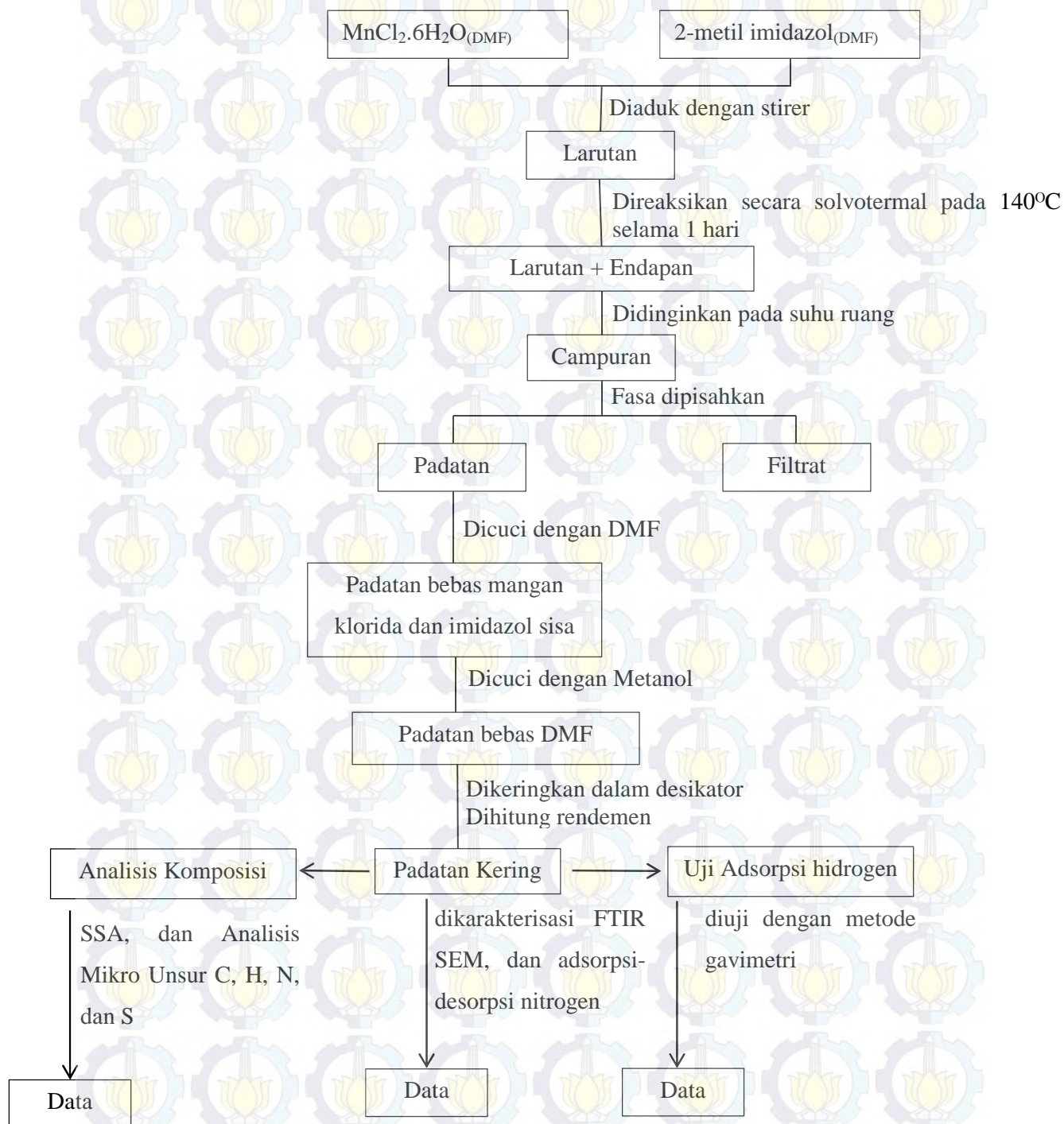
Zhang, J., Wu, T., Zhou, C., Chen, S., Feng, P., Bu, X., (2011), “Zeolitic Imidazolate Frameworks” *Angewid Chemistry International Edition*, Vol. 48, Hal. 2542–2545

Zhang, Y.M., Yang Y., Ge H.Y., Li B. L., Zhang, Y., (2008), “Syntheses and structures of three manganese coordination polymers with 1,4-bis(imidazol-1-yl)butane”, *Journal of Coordination Chemistry* Vol. 61, Hal. 750-759

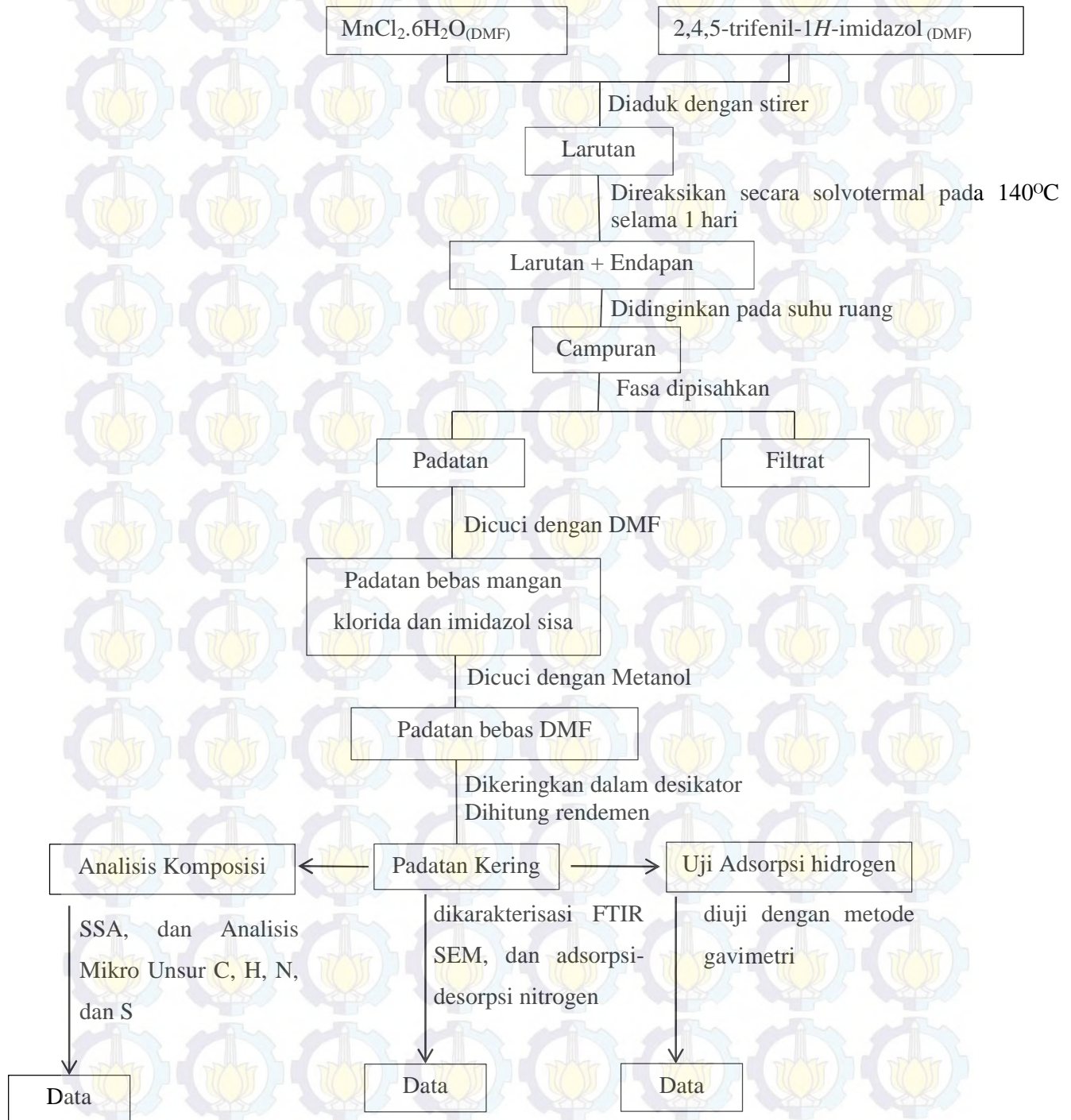
Zhao, D., Yuan, D., Zhou, H., (2008), “The Current Status of Hydrogen Storage In Metal–Organic Frameworks”, *Energy Environmental Science*, Vol.1, Hal. 222-235.

LAMPIRAN A SKEMA KERJA

A.1 Sintesis Polimer Koordinasi Berpori Mn(II) dengan Ligan 2-metilimidazol



A.2 Sintesis Polimer Koordinasi Berpori Mn(II) dengan Ligan 2,4,5-trifenil-1H-imidazol



LAMPIRAN B

PENENTUAN PANJANG GELOMBANG

B.1 Panjang Gelombang Maksimum Mn(II) dengan Ligan 2-metilimidazol

Panjang Gelombang (nm)	Absorbansi
300	0
310	0
320	0
330	0.01
340	0.015
350	0.021
360	0.033
370	0.035
380	0.048
390	0.055
400	0.098
410	0.152
420	0.222
430	0.343
440	0.433
450	0.544
460	0.652
470	0.764
480	0.837
490	0.906
495	0.915
500	0.901
510	0.823
520	0.771
530	0.661
540	0.542
550	0.423
560	0.303
570	0.224
580	0.135
590	0.092
600	0.051



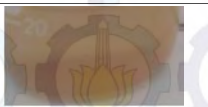


**B.2 Panjang Gelombang Maksimum Mn(II) dengan Ligan 2,4,5-trifenil-
1*H*-imidazol**

Panjang Gelombang (nm)	Absorbansi
300	0
310	0.01
320	0.01
330	0.02
340	0.032
350	0.041
360	0.057
370	0.063
380	0.074
390	0.085
400	0.093
410	0.101
420	0.192
430	0.256
440	0.344
450	0.475
460	0.562
470	0.653
480	0.735
490	0.867
495	0.907
500	0.925
510	0.9
520	0.853
530	0.767
540	0.645
550	0.577
560	0.432
570	0.365
580	0.244
590	0.135
600	0.093

LAMPIRAN C

VARIASI KONTINU

C.1 Variasi Kontinu Kompleks Polimer Mn(II) dengan Ligan 2-metilimidazol

Fraksi Mol	Absorbansi	Gambar
0	0	-
0.1	0.156	
0.3	0.923	
0.5	0.682	
0.7	0.392	
0.9	0.152	
1	0	-

Penentuan Panjang Gelombang Grafik Variasi Kontinu

$$y_1 = 3,185x - 0,065$$

$$y_2 = -1,3771x + 1,3259$$

$$y_1 = y_2$$




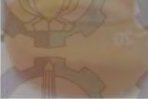
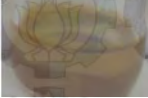
$$3,185x - 0,065 = -1,3771x + 1,3259$$

$$3,185x + 1,3771x = 0,065 + 1,3259$$

$$x = \frac{1,3909}{4,5027}$$

$$x = 0,3089$$

C.2 Variasi Kontinu Kompleks Polimer Mn(II) dengan Ligan 2,4,5-trifenil-1*H*-imidazol

Fraksi Mol	Absorbansi	Gambar
0	0	-
0.1	0.124	
0.3	0.551	
0.5	0.955	
0.7	0.542	
0.9	0.142	
1	0	-

Penentuan Panjang Gelombang Grafik Variasi Kontinu

$$y_1 = 1,9556x - 0,0325$$

$$y_2 = -1,9358x + 1,91$$

$$y_1 = y_2$$

$$1,9556x - 0,0325 = -1,9358x + 1,91$$

$$1,9556x + 1,9358x = 0,0325 + 1,91$$

$$x = \frac{1,9425}{3,8914}$$

$$x = 0,4991$$

LAMPIRAN D

PERHITUNGAN

D.1 PENENTUAN MASSA $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ DAN LIGAN 2-METIL IMIDAZOL

- Hasil variasi kontinu diperoleh fraksi mol ligan = 0,3, dimana :

$$\text{Fraksi mol ligan} = \frac{\text{mol ligan}}{\text{mol ligan} + \text{mol logam}}$$

$$\text{Maka : } 0,3 = \frac{1}{1+2}$$

Jadi perbandingan ligan : logam = 1:2

- Massa $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = Mr x mol
= 233,94 x 1 mmol
= 233,94 mg
= 0,239 g
- Massa 2-metil imidazol = Mr x mol
= 82,11 x 1 mmol
= 82,11 mg
= 0,082 g

D.2 PENENTUAN MASSA $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ DAN LIGAN 2,4,6-TRIFENIL IMIDAZOL

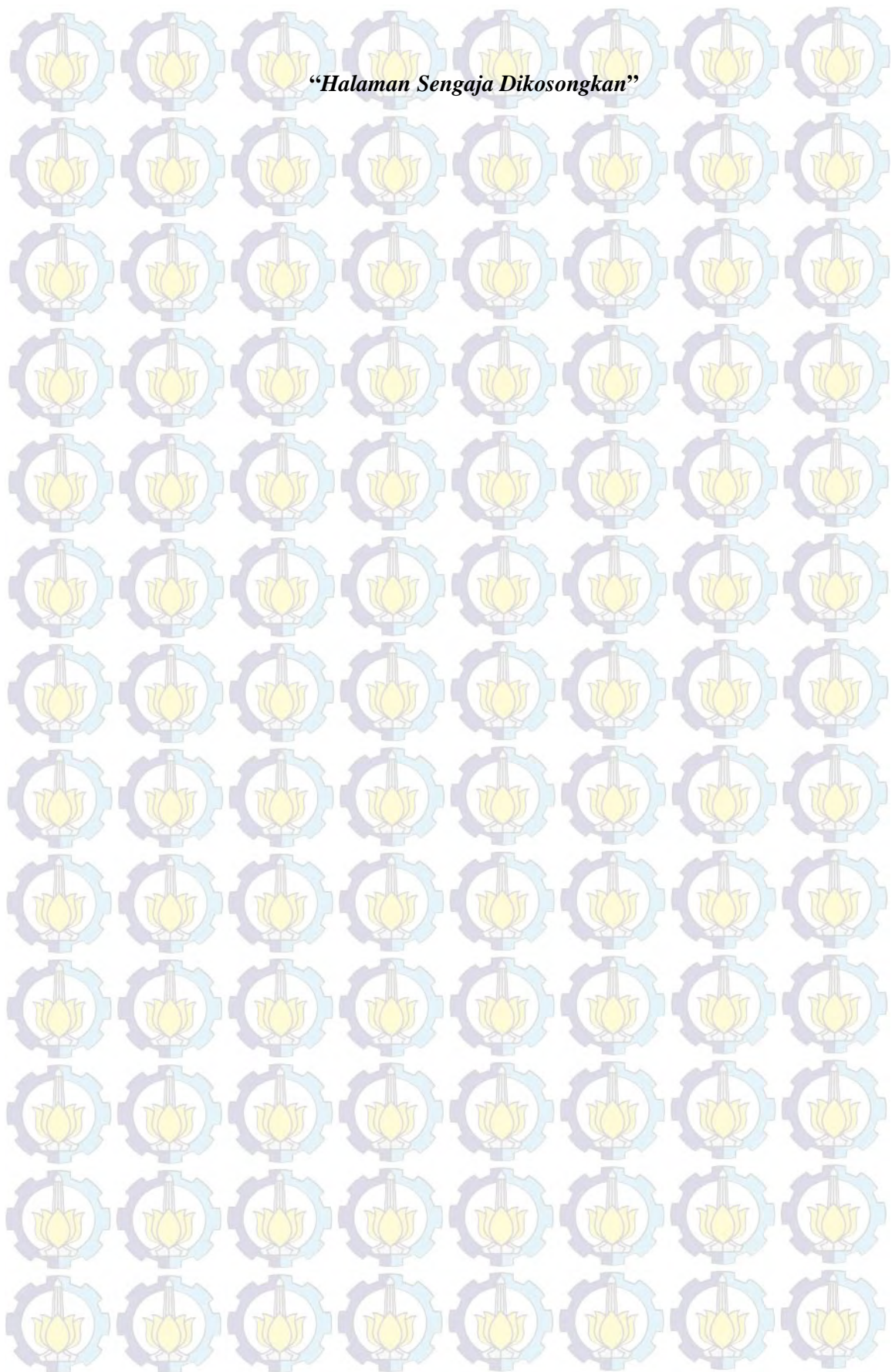
- Hasil variasi kontinu diperoleh fraksi mol ligan = 0,5, dimana :

$$\text{Fraksi mol ligan} = \frac{\text{mol ligan}}{\text{mol ligan} + \text{mol logam}}$$

$$\text{Maka : } 0,5 = \frac{1}{1+1}$$

Jadi perbandingan ligan : logam = 1:1

- Massa $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = Mr x mol
= 233,94 x 1 mmol
= 233,94 mg
= 0,239 g
- Massa 2,4,6-trifenil-1H-imidazol = Mr x mol
= 296,37 x 1 mmol
= 296,37 mg
= 0,296 g



LAMPIRAN E

HASIL ANALISIS *ELEMENTAL ANALYZER*

E.1 Hasil Analisis *Elemental Analyzer* Kompleks polimer Mn(II) -2-metil imidazol

EAGER 300 REPORT Page : 1 Sample :

Mn-mIM(unk 12)

Method Name : NCHS

Method File : C:\ProgramFiles\ThermoFinnigan\Eage 300 for EA1112\CHNS\AUG

Chromatogram : unk 12

Operator ID : Bakri bin Din

Company Name : Thermo Finnigan

Analyzed : 08/29/2014 11:26

Printed : 08/30/2014 10:45

Sample ID : 1 (#52)

Instrument N : Instrument # 1

Analysis Type : Unknown (Area)

Sample Weight : 0,529

Calib Method : Using 'K Factor'

Element Name	Ret Time	Area	BC	Area Ratio	K Factor
Nitrogen	5,4562	31	20531 RS	120,357500	-156823E+07
Carbon	9,0578	57	3175627 RS	1,256000	-447324E+07
Hydrogen	5,0451	210	1498356 RS	2,820750	-125656E+08
Totals	19,5591		4694714		

E.2 Hasil Analisis *Elemental Analyzer* Kompleks polimer Mn(II)-2,4,5-trifenil-1*H*-imidazol

EAGER 300 REPORT Page : 1 Sample :

Mn-FIM(unk 12)

Method Name : NCHS

Method File : C:\ProgramFiles\ThermoFinnigan\Eage 300 for EA1112\CHNS\AUG

Chromatogram : unk 12

Operator ID : Bakri bin Din

Company Name : Thermo Finnigan

Analyzed : 08/27/2014 11:25

Printed : 08/30/2014 10:47

Sample ID : 2 (#53)

Instrument N : Instrument # 1

Analysis Type : Unknown (Area)

Sample Weight : 0,319

Calib Method : Using 'K Factor'

Element Name	Ret Time	Area	BC	Area Ratio	K Factor
Nitrogen	5,5029	29	20587	RS	120,228700 -153725E+07
Carbon	49,5773	63	3209855	RS	1,275000 -450632E+07
Hydrogen	5,1149	208	1485673	RS	2,791720 -120627E+08
Totals	60,1951		4716115		

LAMPIRAN F

PERHITUNGAN KADAR UNSUR PADA KOMPLEKS SECARA TEORITIS

F.1 Rumus Molekul Mangan dan Ligan 2-metilimidazol

Rumus molekul senyawa kompleks yang diperoleh ialah $[\text{Mn(II)}_2(2\text{-metilimidazol})(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot \text{Cl}_4$. Perhitungan persentase teoritis setiap unsur dilakukan dengan perhitungan sebagai berikut :

$$\% \text{ unsur} = \frac{\text{jumlah unsur} \times \text{Ar unsur}}{\text{Mr senyawa}} \times 100\%$$

➤ Untuk atom C, H, dan N :

$$\% \text{ C} = \frac{4 \times 12}{513,93} \times 100\% = 9,34 \%$$

$$\% \text{ H} = \frac{26 \times 1}{513,93} \times 100\% = 5,06 \%$$

$$\% \text{ N} = \frac{2 \times 14}{513,93} \times 100\% = 5,45 \%$$

➤ Untuk atom Mn :

$$\% \text{ Mn} = \frac{2 \times 54}{513,93} \times 100\% = 21,37 \%$$

F.2 Rumus Molekul Mangan dan Ligan 2,4,5-trifenilimidazol

Rumus molekul senyawa kompleks yang diperoleh ialah $[\text{Mn(II)} (2,4,5\text{-trifenilimidazol})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{Cl}_2$. Perhitungan persentase teoritis setiap unsur dilakukan dengan perhitungan sebagai berikut :

$$\% \text{ unsur} = \frac{\text{jumlah unsur} \times \text{Ar unsur}}{\text{Mr senyawa}} \times 100\%$$

➤ Untuk atom C, H, dan N :

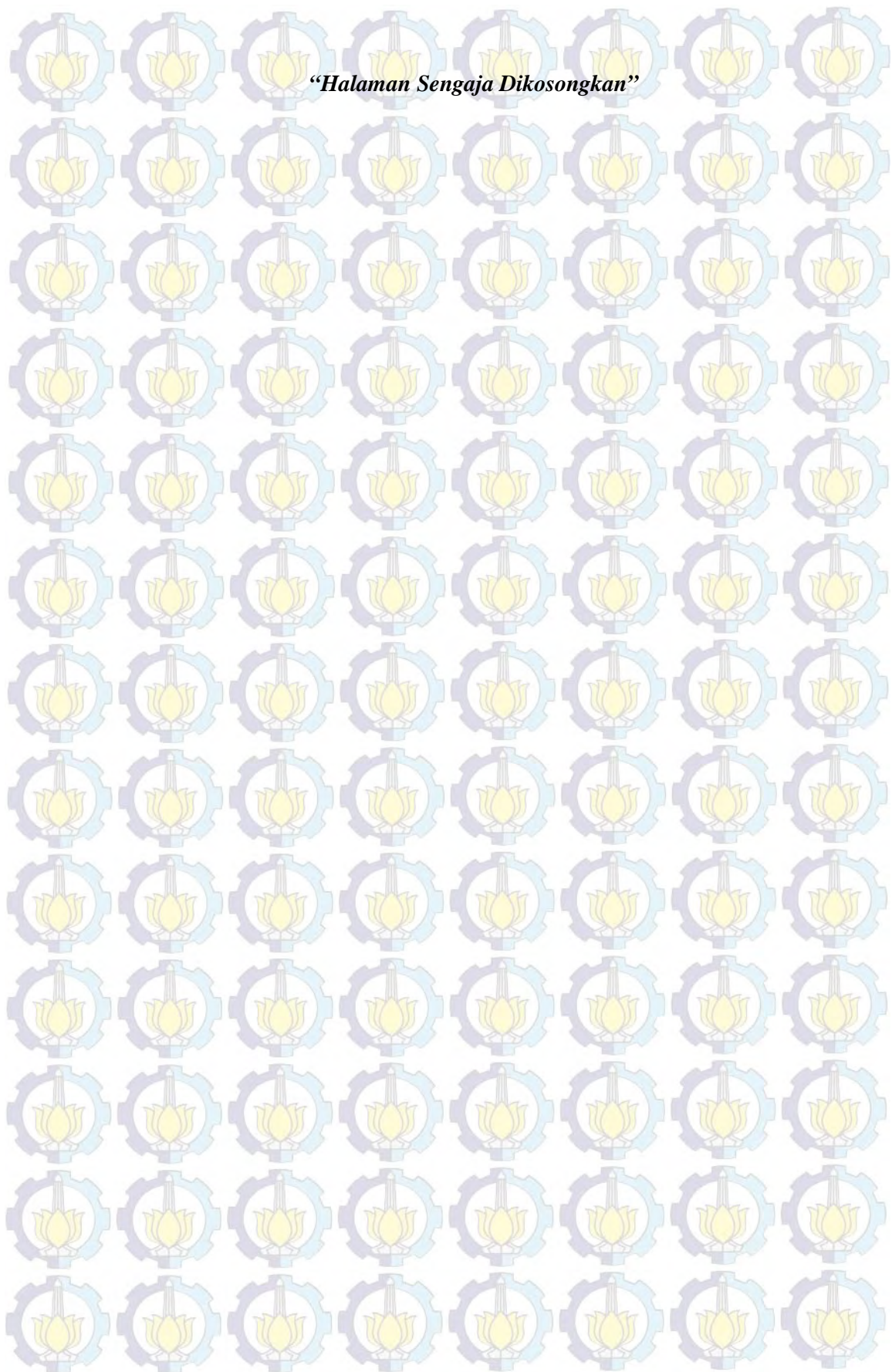
$$\% \text{ C} = \frac{21 \times 12}{512,3} \times 100\% = 49,19 \%$$

$$\% \text{ H} = \frac{26 \times 1}{512,3} \times 100\% = 5,075 \%$$

$$\% \text{ N} = \frac{2 \times 14}{512,3} \times 100\% = 5,46 \%$$

➤ Untuk atom Mn :

$$\% \text{ Mn} = \frac{1 \times 54}{512,3} \times 100\% = 10,54 \%$$



LAMPIRAN G

PERHITUNGAN KADAR LOGAM DALAM KOMPLEK

Pembuatan Larutan Standart Kosentrasi 50 mg/L :

a. Kosentrasi Larutan Standart 50 ppm = 50 mg/L

$$= 50 \text{ mg/1L}$$

$$= 50 \text{ mg/1000 mL}$$

$$= 5 \text{ mg/100 mL}$$

$$= 0,005 \text{ g/100 mL}$$

$$= 0,00125 \text{ g/25 mL}$$

b. Massa Sampel Mn-2-metil imidazol =

$$\frac{Ar \text{ Mn}}{Mr \text{ sampel}} = \frac{Massa \text{ Mn}}{Massa \text{ Sampel}}$$

$$\frac{54,94}{513,96} = \frac{0,00125}{Massa \text{ Sampel}}$$

$$Massa \text{ Sampel} = \frac{0,00125 \times 513,96}{54,94} = 0.011 \text{ gram}$$

c. Massa Sampel Mn-2,4,6-trifenil-1H-imidazol =

$$\frac{Ar \text{ Mn}}{Mr \text{ sampel}} = \frac{Massa \text{ Mn}}{Massa \text{ Sampel}}$$

$$\frac{54,94}{512,3} = \frac{0,00125}{Massa \text{ Sampel}}$$

$$Massa \text{ Sampel} = \frac{0,00125 \times 512,3}{54,94} = 0.012 \text{ gram}$$

d. Pengenceran Larutan Standart 100 mg/L menjadi 10 mg/L :

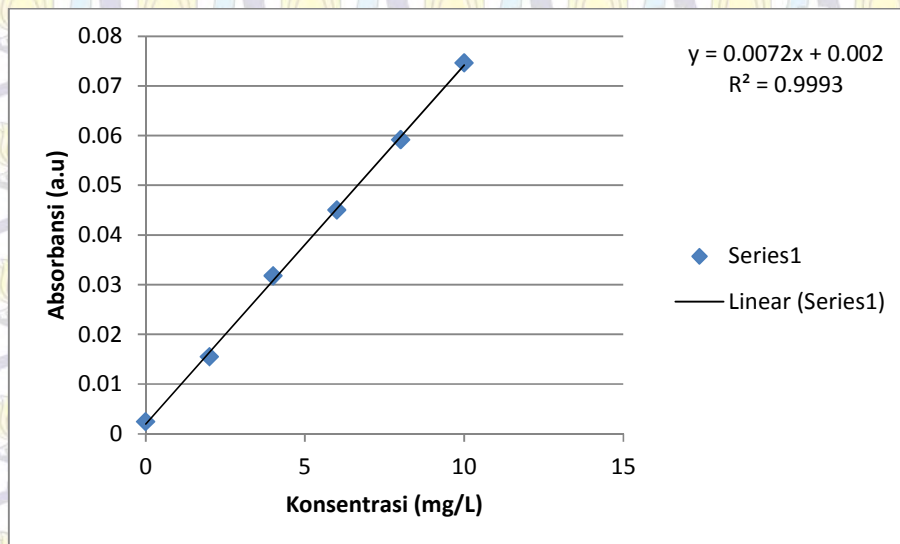
$$\text{Kosentrasi } 10 \text{ mg/L : } V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$$

$$V_1 \times 100 = 25 \times 10$$

$$V_1 = \frac{25 \times 10}{100} = 2,5 \text{ mL}$$

Tabel 1. Data Absorbansi Mangan dalam Larutan Standart

Konsentrasi (mg/L)	Absorbansi
0	0,0024
2	0,0155
4	0,0318
6	0,045
8	0,0592
10	0,0746



Gambar 1. Kurva Kalibrasi Larutan Standart

e. Kadar Mangan dalam kompleks polimer Mn(II)-2-metil imidazol

Tabel 3. Data Absorbansi Mangan dalam Cuplikan

Cuplikan	Konsentrasi (mg/L)	Absorbansi
MIF-1	7,6793	0,0561

Persamaan Regresi Linear :

$$y = ax + b$$

$$y = 0,0072x + 0,002$$

Konsentrasi Untuk Cuplikan :

$$y = 0,0072x + 0,002$$

$$0,0561 = 0,0072x + 0,002$$

$$x = 7,516$$

$$\text{mg sampel} = \frac{7,6793 \times 513,96 \times 0,00125}{2 \times 54,938} = 0,0449$$

Kadar (%) Mangan dalam Sampel :

$$\frac{7,516 \times 0,00125}{0,0449} \times 100 = 20,92$$

f. Kadar Mangan dalam kompleks polimer Mn(II)-2,4,6-trifenil imidazol

Tabel 3. Data Absorbansi Mangan dalam Cuplikan

Cuplikan	Konsentrasi (mg/L)	Absorbansi
MIF-2	9,6099	0,0715

Persamaan Regresi Linear :

$$y = ax + b$$

$$y = 0,0072x + 0,002$$

Konsentrasi Untuk Cuplikan :

$$y = 0,0072x + 0,002$$

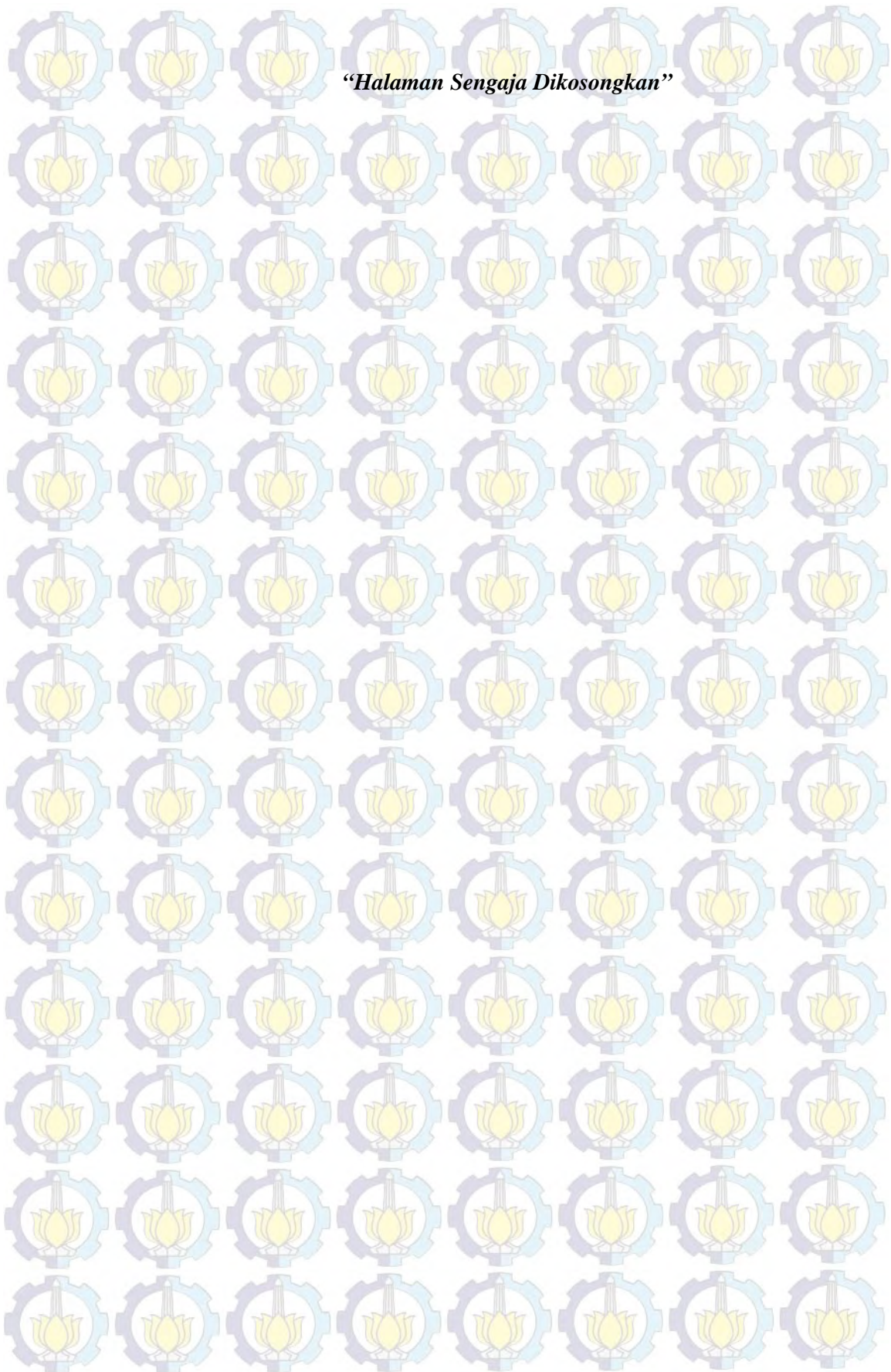
$$0,0715 = 0,0072x + 0,002$$

$$x = 9,375$$

$$\text{mg sampel} = \frac{9,6099 \times 512,3 \times 0,00125}{54,938} = 0,112$$

Kadar (%) Mangan dalam Sampel :

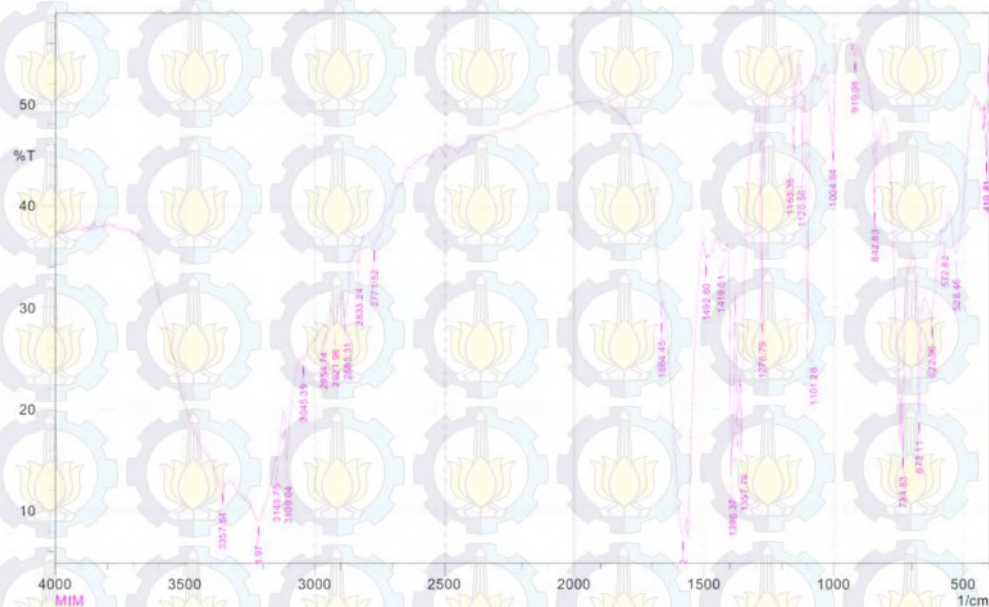
$$\frac{9,375 \times 0,00125}{0,112} \times 100 = 10,46$$



LAMPIRAN H

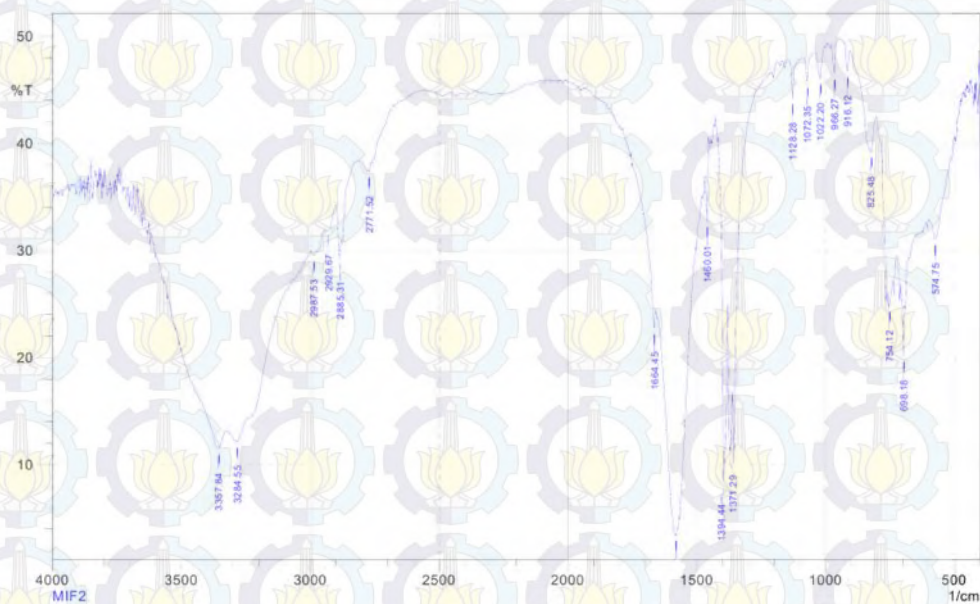
HASIL KARAKTERISASI FTIR

H.1 Hasil Karakterisasi FTIR koordinasi kompleks Mn(II)-2-metilimidazol



No.	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	410.81	44.887	7.879	418.52	403.09	4.845	0.551
2	528.46	35.149	7.027	553.53	455.17	37.795	3.462
3	572.82	37.477	0.547	578.6	555.46	9.664	0.074
4	622.96	28.635	5.226	651.89	586.32	32.575	2.009
5	673.11	19.239	13.792	690.47	653.82	20.316	2.553
6	734.83	15.763	6.947	738.69	692.4	24.29	0.761
7	842.83	40.027	8.068	908.41	833.19	21.94	0.018
8	919.98	54.695	1.143	925.77	908.41	4.471	0.07
9	1004.84	45.968	5.317	1016.42	968.2	13.763	0.437
10	1101.28	26.428	25.118	1112.85	1076.21	13.059	2.63
11	1120.56	43.962	8.154	1132.14	1112.85	5.863	0.448
12	1153.35	45.151	9.03	1178.43	1139.85	10.902	0.677
13	1276.79	29.05	21.244	1290.29	1247.86	14.563	2.086
14	1357.79	15.989	8.617	1361.65	1292.22	29.58	-3.094
15	1396.37	13.517	9.378	1409.87	1390.58	12.074	0.446
16	1419.51	35.557	0.294	1423.37	1409.87	5.997	0.004
17	1492.8	34.742	0.751	1502.44	1490.87	5.199	0.082
18	1581.52	7.605	4.725	1658.67	1568.02	73.72	3.327
19	1664.45	29.121	2.712	1726.17	1658.67	28.829	-0.539
20	2771.52	36.13	0.817	2798.52	2761.87	15.973	0.173
21	2833.24	34.266	2.014	2846.74	2808.16	17.184	0.299
22	2885.31	28.962	1.897	2894.95	2879.52	8.071	0.221
23	2921.96	28.285	2.232	2937.38	2894.95	22.338	0.591
24	2954.74	28.012	0.838	2962.46	2937.38	13.516	0.09
25	3045.39	24.831	0.512	3053.11	2962.46	52.165	0.124
26	3109.04	14.803	5.764	3118.68	3055.03	43.726	2.33
27	3143.75	14.97	1.17	3149.54	3118.68	23.626	0.185
28	3218.97	8.99	3.961	3269.12	3149.54	115.186	9.847
29	3357.84	12.233	2.624	3654.85	3330.84	223.642	7.977

H.2 Hasil Karakterisasi FTIR koordinasi kompleks Mn(II)- 2,4,5-trifenil-1H-imidazol



	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	574.75	31.055	3.416	597.89	514.96	39.002	1.819
2	698.18	20.18	5.122	703.97	692.4	7.417	0.509
3	754.12	24.787	1.396	759.9	740.61	11.375	0.259
4	825.48	39.169	4.624	904.55	804.26	36.159	1.811
5	916.12	46.736	2.185	946.98	904.55	13.237	0.163
6	966.27	46.467	3	977.84	946.98	9.671	0.255
7	1022.2	46.017	2.775	1041.49	1002.92	12.421	0.4
8	1072.35	45.765	2.353	1085.85	1041.49	14.265	0.219
9	1128.28	44.199	3.621	1147.57	1097.42	16.391	0.33
10	1371.29	11.258	10.032	1379.01	1361.65	14.538	2.566
11	1394.44	8.567	4.791	1415.65	1392.51	15.2	0.722
12	1460.01	32.705	6.442	1469.66	1454.23	6.949	0.573
13	1581.52	3.408	2.708	1650.95	1573.81	78.093	0.722
14	1664.45	22.737	2.07	1749.32	1660.6	44.288	0.202
15	2771.52	37.35	0.446	2777.3	2761.87	6.534	0.03
16	2885.31	29.355	2.621	2898.81	2879.52	9.753	0.318
17	2929.67	31.886	0.461	2935.46	2900.74	16.821	0.145
18	2987.53	29.511	0.725	2997.17	2937.38	30.827	0.386
19	3284.55	12.143	0.145	3286.48	3043.46	172.291	-5.972
20	3357.84	11.464	2.619	3417.63	3323.12	83.649	3.933

LAMPIRAN I

HASIL KARAKTERISASI ADSORPSI-DESORPSI NITROGEN

I.1 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen Kompleks Polimer Mn(II)-2-metilimidazol

isoterm
Quantachrome Novawin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2007, Quantachrome Instruments
version 10.01

Analysis Operator:ITS	Date:2014/08/29	Report Operator:ITS
Date:9/3/2014		
Sample ID: FERY EKO	Filename:	C:\QCdata\Physisorb\2014 08 FERY
EKO\14082901 MIF - 1 2 (ulang1).qps		
Sample Desc: MIF - 1 2 (ulang1)	Comment:	29 Agustus 2014
Sample weight: 0.267 g	Sample Volume:	0 cc
Outgas Time: 3.0 hrs	OutgasTemp:	300.0 C
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp:	77.3 K
Press. Tolerance:0.100/0.100 (ads/des)	Equil time:	180/180 sec (ads/des)
timeout:360/360 sec (ads/des)		
Analysis Time: 425.2 min	End of run:	2014/08/30 23:09:59 Instrument:
Nova Station A		
Cell ID: 99		

Relative Pressure	Volume @ STP cc/g
3.82650e-02	11.3303
5.56850e-02	11.5371
7.94770e-02	11.7749
1.03827e-01	11.9030
1.28629e-01	11.9914
1.53765e-01	12.0457
1.78944e-01	12.0738
2.04422e-01	12.0491
2.29704e-01	12.0281
2.54945e-01	11.9891
2.80193e-01	11.9378
3.05260e-01	11.8996
3.55290e-01	11.8517
4.05026e-01	11.8543
4.54951e-01	11.8303
5.04716e-01	11.8577
6.04238e-01	11.7446
7.01525e-01	12.2015
7.48893e-01	12.8097
7.95796e-01	13.6599
8.45609e-01	14.9850
8.98194e-01	17.3794
9.50940e-01	24.3187
9.74210e-01	27.8382
9.91518e-01	32.7948
9.45347e-01	26.6213
8.97038e-01	24.2978
8.46556e-01	21.7787
7.96039e-01	19.5704
7.44986e-01	17.6052
7.03928e-01	16.4768
6.43047e-01	15.1142
6.02232e-01	14.3266
5.50183e-01	13.3547
5.04834e-01	12.3412
4.33290e-01	9.0655
3.93228e-01	8.7569
3.51285e-01	8.4041
3.01834e-01	8.0464
2.51930e-01	7.6588
2.02109e-01	7.1772
1.45226e-01	6.5090
9.96690e-02	5.7772
5.26550e-02	4.9494

I.2 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen Kompleks Polimer Mn(II)-2,4,6-trifenil imidazol

isoterm
Quantachrome Novawin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2007, Quantachrome Instruments
version 10.01

Analysis Operator:ITS	Date:2014/08/30	Report Operator:ITS
Date:9/3/2014	Filename:	C:\QCdata\Physisorb\2014 08 FERY
Sample ID: FERY EKO	Comment:	30 Agustus 2014
EKO\14083001 MIF - 2 1.qps	Sample Volume:	0.04007 cc
Sample Desc: MIF - 2 1	OutgasTemp:	300.0 C
Sample Weight: 0.3677 g	Bath Temp:	77.3 K
Outgas Time: 4.0 hrs	Equil time:	180/180 sec (ads/des)Equil
Analysis gas: Nitrogen	End of run:	2014/09/31 23:05:38 Instrument:
Press. Tolerance:0.100/0.100 (ads/des)		
timeout:360/360 sec (ads/des)		
Analysis Time: 422.6 min		
Nova Station A		
Cell ID: 99		

Relative Pressure

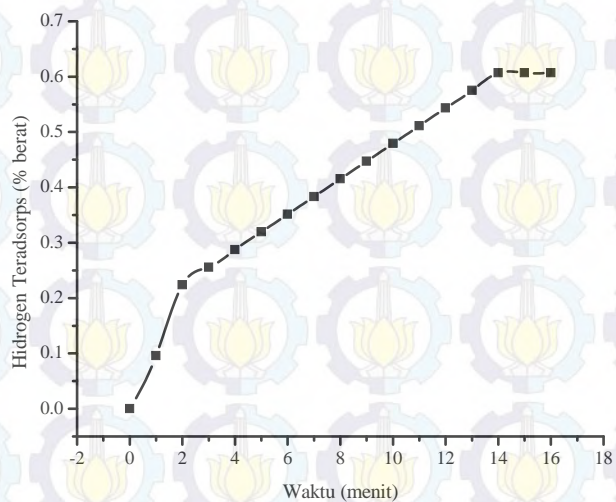
Volume @ STP
cc/g

3.60430e-02	1.1713
5.52470e-02	1.2089
7.99780e-02	1.2872
1.04431e-01	1.3457
1.29072e-01	1.3992
1.54074e-01	1.4324
1.79216e-01	1.4408
2.04475e-01	1.4346
2.29769e-01	1.4158
2.54939e-01	1.3933
2.80149e-01	1.3625
3.05249e-01	1.3326
3.55205e-01	1.3008
4.04931e-01	1.3041
4.04931e-01	1.3041
4.54672e-01	1.3206
5.04656e-01	1.3190
6.04602e-01	1.2132
7.03137e-01	1.2246
7.49839e-01	1.6821
7.96548e-01	2.2842
8.47394e-01	3.0868
8.98560e-01	4.4765
9.45700e-01	8.4164
9.71578e-01	14.2953
9.91255e-01	29.2624
9.98363e-01	13.5681
8.98316e-01	8.7748
8.52018e-01	6.0726
7.96180e-01	4.2323
7.45292e-01	2.7509
7.04180e-01	1.8678
6.40743e-01	0.9192
6.00583e-01	0.4838
5.52894e-01	0.0702
5.03161e-01	-0.3786
4.48206e-01	-1.0082
4.03548e-01	-1.1643
3.39165e-01	-1.4982
2.98373e-01	-1.7057
2.50843e-01	-1.9614
2.01652e-01	-2.2986
1.44778e-01	-2.7419
9.92720e-02	-3.2323
5.17710e-02	-3.7348

LAMPIRAN J

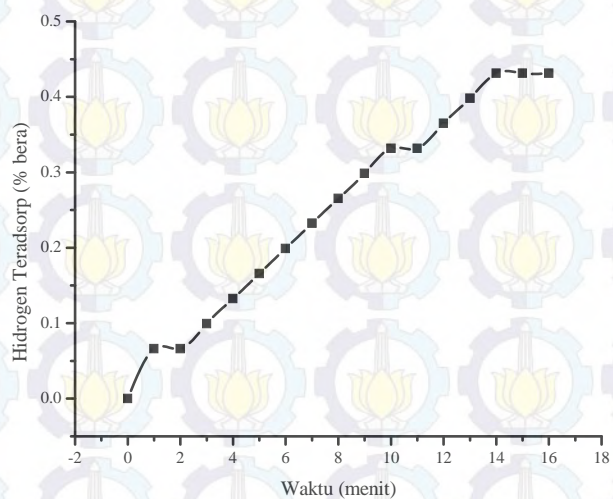
ADSORPSI HIDROGEN

J.1 Adsorpsi Hidrogen Koordinasi Polimer Mn(II)-2-metil imidazol



Waktu (Menit)	m (g)	m (g)	Kapasitas Adsorpsi H ₂ (% berat)
0	3.13	0	0
1	3.133	0.003	0.0958
2	3.137	0.007	0.2236
3	3.138	0.008	0.2555
4	3.139	0.009	0.2875
5	3.14	0.01	0.3194
6	3.141	0.011	0.3514
7	3.142	0.012	0.3833
8	3.143	0.013	0.4153
9	3.144	0.014	0.4472
10	3.145	0.015	0.4792
11	3.146	0.016	0.5111
12	3.147	0.017	0.5431
13	3.148	0.018	0.5750
14	3.149	0.019	0.6070
15	3.149	0.019	0.6070
16	3.149	0.019	0.6070

J.2 Adsorpsi Hidrogen Koordinasi Polimer Mn(II)-2,4,6-metil-1H-trifenil imidazol



Waktu (Menit)	m (g)	m (g)	Kapasitas Adsorpsi H ₂ (% berat)
0	3.014	0	0
1	3.016	0.002	0.0663
2	3.016	0.002	0.0663
3	3.015	0.003	0.0995
4	3.016	0.004	0.1327
5	3.019	0.005	0.1658
6	3.017	0.006	0.1990
7	3.017	0.007	0.2325
8	3.015	0.008	0.2654
9	3.018	0.009	0.2986
10	3.025	0.01	0.3317
11	3.023	0.01	0.3317
12	3.023	0.011	0.3649
13	3.021	0.012	0.3981
14	3.018	0.013	0.4313
15	3.018	0.013	0.4313
16	3.108	0.013	0.4313

BIODATA PENULIS



Penulis mempunyai nama lengkap Fery Eko Pujiono dilahirkan di Tuban, 6 Juli 1989, merupakan anak pertama dari satu bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal di SDN Ngampelrejo, Tuban (1995-2001), SMPN 2 Bancar, Tuban (2001-2004) dan SMAN 1 Tambakboyo, Tuban (2004-2007). Penulis kemudian melanjutkan pendidikan sarjana (S1) di jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Surabaya (2007-2011). Penulis diterima di Program Pasca Sarjana Kimia FMIPA ITS tahun 2012 dan terdaftar dengan NRP. 1412 201 018. Penulis tergabung dalam kelompok penelitian Kompleks Polimer di Laboratorium Sintesis Kimia dan Bahan Alam di bawah bimbingan Dr. Fahimah Martak, M.Si. dan saat ini telah berhasil menyelesaikan Tesis ini. Penulis dapat dihubungi melalui email: ferypujiono@gmail.com.